


# Estudo da tratabilidade laboratorial e optimização experimental do tratamento de águas residuais de indústrias lácteas

Pedro Manuel Soares Valente

Novembro 2010

Orientador: Eng. Cristina Morais



# **Estudo da tratabilidade laboratorial e optimização experimental do tratamento de águas residuais de indústrias lácteas**

# **IDIT**

**Orientador IDIT: Engenheiro Helder Durão**

**Orientador ISEP: Engenheira Cristina Morais**

**2010**

## Agradecimentos

Desejo agradecer a todas as pessoas que contribuíram para a realização desta dissertação.

Agradeço aos meus orientadores, Engenheiro Hélder Durão e Engenheira Cristina Morais, pela boa orientação que me foi concedida, pelo apoio, pelo encorajamento, pela disponibilidade e sobretudo, por tudo o que me ensinaram durante este tempo.

Ao IDIT, pela disponibilidade das suas instalações, material e equipamento que tornou possível a realização deste trabalho. Fico eternamente grata por esta oportunidade.

Aos analistas do IDIT, pelo apoio prestado, disponibilidade, paciência e especialmente pelo companheirismo.

A todas as pessoas do IDIT, pela hospitalidade, amizade, boa disposição, carinho, afecto e principalmente, muito obrigada, por todos os momentos extraordinários e inesquecíveis.

A todos que directa ou indirectamente contribuíram nas mais diversas formas, o meu sincero agradecimento.

## Resumo

O presente trabalho experimental teve como objectivos estudar a tratabilidade dum efluente lácteo utilizando a técnica de coagulação/floculação e avaliar a possibilidade de utilização do carvão activado granulado (CAG) Aquasorb 2000 como adsorvente para a remoção de compostos orgânicos presentes nos efluentes lácteos pré-tratados por coagulação/floculação, funcionando como um tratamento de polimento.

No estudo da tratabilidade do efluente por coagulação/floculação investigou-se a influência de determinadas variáveis como o tipo e dose de coagulante e pH, a fim de encontrar as melhores condições operatórias.

A utilização da referida técnica visou a redução do valor de concentração de alguns parâmetros: carência química de oxigénio (CQO); fósforo total e turvação, tendo sido utilizados efluentes desta indústria recolhidos em diferentes datas e após tratamento biológico, designados por A, B, C e D apresentando características diferentes. Sendo que o efluente A apresentava valores de CQO, fósforo total e turvação de 500 mg O<sub>2</sub>/L; 32 mg P/L e 40 NTU respectivamente, o efluente B 1400 mg O<sub>2</sub>/L; 120 mg P/L e 80 NTU respectivamente, o efluente C 12300 mg O<sub>2</sub>/L; 87 mg P/L e 350 NTU respectivamente e o efluente D 340 mg O<sub>2</sub>/L; 33 mg P/L e 42 NTU respectivamente. Os coagulantes estudados foram hidróxido de cálcio (HC), sulfato de alumínio (SA) e tricloreto de ferro (TF).

Verificou-se que o coagulante com maior eficácia nos efluentes estudados foi o TF. As maiores remoções de CQO, fósforo total e turvação, 89%, 99,9% e 99%, respectivamente, foram obtidas para o efluente C, com uma dosagem de TF de 4 g/L e com um pH entre 6 e 7. Entre os efluentes estudados este era o que apresentava valores iniciais mais elevados para qualquer um destes parâmetros.

As melhores percentagens de remoção obtidas com o HC, para a CQO, fósforo total e turvação foram de 59%, 99% e 91%, respectivamente, com uma dosagem de HC de 1 g/L e com um pH entre 10 e 11,5 foram conseguidas no tratamento do efluente D, com o qual se alcançaram também as melhores remoções de CQO, fósforo total e turvação de 65%, 99% e 87%, respectivamente, quando se utilizou o coagulante SA, com uma dosagem de 2 g/L e com um pH entre 7 e 7,5.

Relativamente ao volume de lamas produzido neste processo pela utilização dos diferentes coagulantes no tratamento dos efluentes referidos concluiu-se que o coagulante que gera menor volume de lamas é o HC, sendo o SA aquele que origina um maior volume.

Submeteu-se posteriormente o efluente D, pré-tratado por coagulação/floculação, a um processo de adsorção em batch utilizando o CAG Aquasorb 2000, onde se conseguiu uma

remoção de CQO de 48%, alcançando para este parâmetro o valor de 63 mg O<sub>2</sub>/L, nas condições operatórias que correspondem a uma massa de CAG de 12,5 g/L e um tempo de contacto de 3 horas.

Quanto aos custos associados com os coagulantes, o que menores custos apresenta é o HC (150 €/ton), seguido pelo TF (250 €/ton) e por ultimo o SA (340 €/ton). Sendo que o efluente quando tratado com TF e SA é necessário uma correcção do pH do meio para que estes coagulantes actuem eficazmente, em que essa correcção de pH é realizada com hidróxido de sódio (540 €/ton).

Realizaram-se ainda estudos de equilíbrio de adsorção com o carvão activado referido e o azul-de-metileno usando diferentes concentrações deste (50 mg/L; 100 mg/L e 200 mg/L) e diferentes massas de CAG (0,1g; 0,2g; 0,3g; 0,4g e 0,5g). A temperatura a que se realizaram estes ensaios foi de 28,7°C e o volume de azul-de-metileno foi de 200 mL.

Verificou-se que os melhores resultados obtidos foram para uma concentração de adsorvato de 100 mg/L. Ajustaram-se os modelos de Langmuir e Freundlich às isotérmicas obtidas tendo correlações mais elevadas para a concentração de 100 mg/L de corante (azul de metileno), sendo o modelo de Freundlich aquele que melhor se ajustou apresentando uma correlação quadrática de 0,9744 e os seguintes parâmetros  $K_f = 6,59$  e  $n = 5,33$ , enquanto que o de Langmuir apresentou uma correlação quadrática de 0,9583 e os seguintes parâmetros  $q_{máx} = 83,3$  mg/g de adsorvente e  $K = 20$  L/mg de adsorvato..

Verificou-se que a capacidade de adsorção promovida pelo CAG, em relação ao azul-de-metileno, obtida experimentalmente, 83,3 mg/g, é muito inferior à capacidade de adsorção teoricamente prevista pela ficha técnica deste carvão, 280 mg/g a uma temperatura de 25°C, o que pode indiciar que o carvão utilizado não estaria nas melhores condições.

**Palavras-chave:** Coagulação/floculação, efluentes lácteos, adsorção, CAG, tratamentos de polimento.

## Abstract

This experimental work has aimed to study the treatability of a dairy wastewater using the technique of coagulation / flocculation and evaluate the possibility of using granular activated carbon (GAC) as adsorbent Aquasorb 2000 for removal of organic compounds in effluent pre-treated milk by coagulation/flocculation, functioning as a polishing treatment. In the study of the treatability of wastewater by coagulation/flocculation investigated the influence of specific variables as the type and dose of coagulant and pH in order to find the best operating conditions.

The use of this technique aimed at reducing the concentration value of some parameters: chemical oxygen demand (COD), total phosphorus and turbidity, and were used in this industry effluents collected at different dates and after biological treatment, designated A, B, C and D showing different characteristics. Since the effluent showed values of COD, total phosphorus and turbidity of 500 mg O<sub>2</sub>/L, 32 mg P/L and 40 NTU respectively, the effluent B 1400 mg O<sub>2</sub>/L, 120 mg P/L and 80 NTU respectively, the effluent C 12300 mg O<sub>2</sub>/L, 87 mg P/L and 350 NTU respectively and the effluent D 340 mg O<sub>2</sub>/L, 33 mg P/L and 42 NTU respectively. The coagulants studied were calcium hydroxide (CH), aluminum sulfate (SA) and iron trichloride (TF).

It was found that the coagulant better in the TF effluent was studied. The higher removals of COD, total phosphorus and turbidity, 89%, 99.9% and 99%, respectively, were obtained for the effluent C with a dose of TF 4 g/L and a pH between 6 and 7. Among the studied effluents showed that this was the highest initial values for any of these parameters. The best removal percentages obtained with the HC, for COD, turbidity and total phosphorus were 59%, 99% and 91% respectively, with a dose of HC 1 g/L and a pH between 10 and 11,5 were obtained at the wastewater treatment D, with which it also reached the best removals of COD, total phosphorus and turbidity of 65%, 99% and 87% respectively, when using coagulant SA, with a dosage of 2 g/L and a pH between 7 and 7,5. Regarding the volume of sludge produced by this process using different coagulants in the treatment of these effluents was concluded that the coagulant which generates less sludge volume is the HC, being the one that SA leads to a greater volume. Subsequently underwent the effluent D, pre-treated by coagulation / flocculation, a batch adsorption process using the CAG Aquasorb 2000, which achieved a COD removal of 48% reaching the value for this parameter of 63 mg O<sub>2</sub>/L, the operating conditions corresponding to a mass of CAG of 12.5 g/L and a contact time of 3 hours. As for the costs associated with the coagulant, which presents the lowest cost is the HC (150 €/ton), followed by TF (250 €/ton) and finally the SA (340 €/ton). Since the effluent when

treated with ST and SA is a necessary correction of pH for these coagulants act effectively, that the correction of pH is accomplished with sodium hydroxide (540 €/ton). There were also studies of adsorption equilibrium with the activated carbon and that methylene blue using different concentrations of (50 mg / L, 100 mg / L and 200 mg / L) and different masses of GAC (0,1 g; 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g and 0,5 g). The temperature at which it performed these tests was 28.7 °C and the volume of methylene blue was 200 mL. It was found that the best results were obtained for an adsorbate concentration of 100 mg / L. They set up models of Langmuir and Freundlich isotherms obtained with the highest correlation to the concentration of 100 mg/L of dye (methylene blue), and the Freundlich model that best fit showing a quadratic correlation 0,9744 and the following parameters  $K_f = 6.59$  and  $n = 5,33$ , while the Langmuir showed a quadratic correlation 0,9583 and the following parameters  $q_{\max} = 83.3$  mg/g of adsorbent and  $K = 20$  L/mg adsorbate. It was found that the adsorption capacity promoted by the CAG in respect of the methylene blue, experimentally obtained, 83.3 mg / g, well below the theoretical adsorption capacity provided by the sheet of carbon, 280 mg/g temperature of 25 ° C, which may indicate that the coal used would not be the best conditions.

**Keywords:** Coagulation / flocculation, dairy effluent, adsorption, CAG, Polishing Treatments

## Índice de abreviaturas, siglas e símbolos

Sigla	Designação	Unidade
CQO	Carencia química de oxigénio	mg O <sub>2</sub> /L
CAG	Carvão activado granulado	
PTO	Fósforo total	mg P/L
VLE	Valor limite de emissão	
SST	Sólidos suspensos totais	mg/L
q <sub>e</sub>	Concentração final de contaminante na fase sólida	mg/g
CCC	Concentração crítica de coagulação	
C <sub>o</sub>	Concentração inicial de adsorvato	mg/L
C <sub>e</sub>	Concentração no equilíbrio de adsorvato	mg/L
M	Massa de carvão activado no recipiente	g
V	Volume de solução	mL
TF	Tricloreto de ferro	
HC	Hidróxido de cálcio	
SA	Sulfato de alumínio	
K	Constante de Langmuir	L/mg adsorvato
q <sub>máx</sub>	Constante de Langmuir	mg/g adsorvente
K <sub>f</sub>	Constante de Freundlich	
n	Constante de Freundlich	



## Índice

1	Introdução .....	1
1.1	Introdução geral .....	1
1.2	Impacte ambiental das indústrias lácteas.....	2
1.3	Valores limite de emissão dos efluentes das indústrias lácteas .....	2
1.4	Técnica de coagulação/floculação .....	3
1.5	Adsorção promovida pelo carvão activado.....	3
1.6	Objectivos do trabalho .....	4
2	Coagulação – floculação estado actual de conhecimentos.....	5
2.1	Desenvolvimento e medição da carga superficial dos colóides .....	5
2.2	Desestabilização/agregação/remoção de partículas por processos de coagulação/floculação .....	6
2.2.1	Desestabilização de partículas com iões determinantes do potencial e com electrólitos .....	6
2.2.2	Agregação de partículas com polielectrólitos .....	8
2.2.3	Remoção de partículas com lões metálicos hidrolisados .....	9
2.3	Utilização de coagulantes para remoção de partículas em águas residuais de indústrias de lacticínios.....	12
2.3.1	Coagulantes inorgânicos.....	12
2.3.2	Coagulantes poliméricos.....	15
2.4	Eficiências de remoção de CQO e SST em águas residuais de indústrias lácteas quando utilizados coagulantes inorgânicos.....	15
2.4.1	Remoção de CQO .....	15
2.4.2	Remoção de SST .....	17
2.5	Algumas técnicas de remoção das partículas coloidais presentes nas águas residuais .....	19
3	Adsorção .....	20
3.1	Adsorção com carvão activado granulado.....	21
3.2	Propriedades do carvão activado.....	21
3.3	Equilíbrios de adsorção.....	22
3.3.1	Isotérmicas de adsorção .....	22
3.4	Importância do processo de adsorção no tratamento de polimento de efluentes ..	23

4	Ensaio de Coagulação/floculação.....	25
4.1	Delineamento experimental do processo de coagulação/floculação.....	25
4.1.1	Procedimento de jar – test .....	25
4.1.2	Produtos químicos utilizados .....	26
4.1.3	Material/equipamentos utilizados .....	27
4.1.4	Parâmetros analíticos em estudo.....	27
4.1.5	Procedimento experimental ensaios de coagulação/floculação.....	28
4.2	Resultados e discussão dos ensaios de coagulação/floculação.....	29
4.3	Remoção de CQO obtida usando TF, HC e SA como coagulantes.....	30
4.4	Remoção de fósforo total obtida usando TF, HC e SA como coagulantes .....	39
4.5	Remoção da turvação obtida usando TF, HC e SA como coagulantes .....	45
4.6	Volume de lamas ao longo do tempo, com aplicação de diferentes dosagens de TF e HC	52
5	Ensaio com carvão activado .....	55
5.1	Testes de adsorção utilizando o efluente pré-tratado .....	55
5.1.1	Procedimento experimental - ensaios de adsorção com o efluente pré-tratado	55
Em cada ensaio, a massa de adsorvente utilizada foi de 0,5; 1,5 e 2,5 g e o volume de adsorvato foi de 200 mL, tendo-se fixado um tempo de contacto de três horas, durante o qual se manteve a mistura em agitação. No final deste tempo pré-estabelecido avaliou-se a CQO no líquido. Estes ensaios foram realizados em batch. ....		
5.1.2	Resultados obtidos nos ensaios de adsorção com o efluente pré-tratado .....	56
5.2	Ensaio de adsorção realizados com azul-de-metileno.....	58
5.2.1	Controlo Analítico .....	58
5.2.2	Procedimento experimental dos ensaios de adsorção com o azul-de-metileno	58
5.2.3	Propriedades do carvão activado granulado AquaSorb 2000.....	59
5.2.4	Azul-de-metileno e suas características.....	60
5.2.5	Resultados obtidos nos ensaios de adsorção realizados com azul-de-metileno	61
6	Conclusões .....	66
7	Avaliação do trabalho realizado.....	69
7.1	Objectivos realizados .....	69
7.2	Outros trabalhos realizados .....	69
7.3	Apreciação final .....	69

8	Referências.....	70
	Anexos .....	I
	Anexo A – Resultados referentes à remoção da CQO .....	II
	Anexo B – Resultados referentes à remoção de fósforo total .....	VIII
	Anexo C – Resultados referentes à remoção de turvação.....	XII
	Anexo D - Resultados referentes à remoção da CQO, quando utilizado CAG.....	XVI
	Anexo E - Determinação da curva de calibração do azul-de-metileno .....	XVII
	Anexo F - Preparação das Soluções de azul-de-metileno .....	XVIII
	Anexo G – Características do azul-de-metileno.....	XIX
	Anexo H – Resultados referentes à variação da concentração de adsorvato (azul de metileno) com a variação da massa de CAG.....	XX
	Anexo I – Curva de calibração CQO.....	XXII
	Anexo J – Curva de calibração fósforo total .....	XXIII

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Produtos químicos inorgânicos comuns para coagulação de águas residuais.....	13
Tabela 2 – Técnicas para a redução de partículas coloidais presentes em águas residuais	19
Tabela 3 - Valores da CQO nas diferentes amostras de efluente .....	30
Tabela 4 - Variação do fósforo total nos diferentes efluentes .....	39
Tabela 5 - Variação da turvação nos diferentes efluentes .....	46
Tabela 6 - Propriedades do carvão activado granulado em estudo .....	60
Tabela 7 - Algumas propriedades do azul-de-metileno.....	61
Tabela 8 – Resultados da regressão linear aplicada ao modelo de Langmuir linearizado e valores dos parâmetros do modelo de Langmuir .....	64
Tabela 9 – Resultados da regressão linear aplicada ao modelo de Freundlich linearizado e valores dos parâmetros do modelo de Freundlich .....	65
Tabela A 1 – Variação da CQO com a dosagem de HC.....	II
Tabela A 2 – Variação da CQO com a dosagem de TF.....	II
Tabela A 3 – Variação da CQO com a dosagem de SA .....	III
Tabela A 4 – Variação da % de remoção de CQO com a dosagem de HC .....	IV
Tabela A 5 – Variação da % de remoção de CQO com a dosagem de TF .....	IV
Tabela A 6 – Variação da % de remoção de CQO com a dosagem de SA.....	V
Tabela A 7 – Variação do volume de lamas com a dosagem de HC .....	VI
Tabela A 8 – Variação do volume de lamas com a dosagem de TF .....	VI
Tabela A 9 – Variação do volume de lamas com a dosagem de TF .....	VII
Tabela B 1 – Variação do fósforo total com a dosagem de TF.....	VIII
Tabela B 2 – Variação do fósforo total com a dosagem de HC .....	VIII
Tabela B 3 – Variação do fósforo total com a dosagem de SA.....	IX
Tabela B 4 – Variação da % de remoção de fósforo total com a dosagem de TF.....	X
Tabela B 5 – Variação da % de remoção de fósforo total com a dosagem de HC.....	X
Tabela B 6 – Variação da % de remoção de fósforo total com a dosagem de SA .....	XI
Tabela C 1 – Variação da turvação com a dosagem de TF.....	XII
Tabela C 2 – Variação da turvação com a dosagem de HC .....	XII
Tabela C 3 – Variação da turvação com a dosagem de SA.....	XIII
Tabela C 4 – Variação da % de remoção da turvação com a dosagem de TF .....	XIV
Tabela C 5 – Variação da % de remoção da turvação com a dosagem de HC.....	XIV
Tabela C 6 – Variação da % de remoção da turvação com a dosagem de SA .....	XV
Tabela D 1 – Variação da remoção de CQO com diferentes massas de CAG, pós tratamento físico – químico com HC.....	XVI

Tabela D 2 - Variação da remoção de CQO com diferentes massas de CAG, após tratamento físico – químico com SA.....	XVI
Tabela E 1 – Absorvância das soluções padrões.....	XVII
Tabela F 1 – Preparação dos padrões a utilizar na recta de calibração.....	XVIII
Tabela G 1 – Características do corante azul-de-metileno.....	XIX
Tabela H 1 – Variação da concentração no equilíbrio ( $C_{eq}$ ) e concentração final de contaminante na fase sólida ( $q_e$ ) com a massa de CAG.....	XX

## Índice de figuras

Figura 1 - O modelo de Stern para a camada eléctrica dupla.....	6
Figura 2 - Efeito da adição de contra-íões e electrólitos a soluções contendo partículas coloidais em carga .....	7
Figura 3 - Efeito da adição de electrólitos inorgânicos simples no potencial zeta de uma suspensão diluída de sílica coloidal .....	7
Figura 4 - Formação de pontes entre partículas por recurso a polímeros orgânicos.....	9
Figura 5 - Efeito da adição continuada de um coagulante na desestabilização e floculação de partículas coloidais.....	11
Figura 6 - Diagrama de solubilidade de alumínio (III) e ferro (III) .....	12
Figura 7 - Variação dos sólidos dissolvidos totais com a dosagem de tricloreto de ferro .....	14
Figura 8 - Variação dos sólidos dissolvidos totais com dosagem de sulfato de alumínio.....	14
Figura 9 - Efeito das dosagens de coagulante no pH do meio.....	14
Figura 10 - Efeitos de remoção da CQO em diferente pH's e diferentes dosagens de coagulante. (A) Sulfato de Alumínio (B) Tricloreto de Ferro.....	16
Figura 11 - Percentagem de volume de lamas versus pH em diferentes doses de coagulante. (A) Sulfato de Alumínio (B) Tricloreto de Ferro.....	17
Figura 12 - Efeitos de remoção de SST em diferentes pH e dosagens de coagulante. (A) Sulfato de Alumínio (B) o Tricloreto de Ferro.....	18
Figura 13 - Equipamento para realização da coagulação – floculação em laboratório.....	26
Figura 14 - Variação da CQO com a dosagem de TF, para os diferentes efluentes (A, B, C e D) .....	30
Figura 15 - Variação da CQO com a dosagem de HC, para os diferentes efluentes (A, B, C e D) .....	31
Figura 16 - Percentagem de remoção de CQO para o efluente A, utilizando TF e HC como coagulantes.....	32
Figura 17 - Percentagem de remoção de CQO para o efluente b, utilizando TF e HC como coagulantes.....	33
Figura 18 - Percentagem de remoção de CQO para o efluente C, utilizando TF e HC como coagulantes.....	33
Figura 19 - Percentagem de remoção de CQO para o efluente A, utilizando TF e HC como coagulantes.....	34
Figura 20 - Variação da CQO com a dosagem de SA, para os fluentes A e D .....	35
Figura 21 - Variação da % de remoção de CQO com a dosagem de SA, para os efluentes A e D. ....	36

Figura 22 - Volume de lamas quando utilizados como coagulantes TF,HC e SA, no efluente A .....	37
Figura 23 - Volume de lamas quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente B.	37
Figura 24 - Volume de lamas obtido quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente C.....	38
Figura 25 - Volume de lamas obtido quando utilizados como coagulantes TF,HC e SA, no efluente D.....	38
Figura 26 - Variação do teor em fósforo total com a dosagem de TF, para os diferentes efluentes (A, B, C e D) .....	39
Figura 27 - Variação do teor em fósforo total com a dosagem de TF, para os diferentes efluentes (A, B, C e D). .....	40
Figura 28 - Percentagem de remoção de fósforo total no efluente A quando utilizados como coagulantes TF e HC .....	41
Figura 29 - Percentagem da remoção de fósforo total no efluente B quando utilizados como coagulantes TF e HC .....	42
Figura 30 - Percentagem da remoção de fósforo total no efluente C quando utilizados como coagulantes TF e HC. ....	42
Figura 31 - Percentagem da remoção de fósforo total no efluente D quando utilizados como coagulantes TF e HC. ....	43
Figura 32 - Variação do fósforo total com a dosagem de SA, para os efluente A e D.....	44
Figura 33 - Variação da % de remoção de fósforo total com a dosagem de HC, para os efluentes A e D.....	45
Figura 34 - Variação da turvação com a dosagem de TF, para os diferentes efluentes (A, B, C e D).....	46
Figura 35 - Variação da turvação com a dosagem de HC, para diferentes efluentes.....	47
Figura 36 - Percentagem da remoção da turvação quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente A .....	48
Figura 37 - Percentagem da remoção da turvação quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente B. ....	49
Figura 38 - Percentagem da remoção da turvação quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente C.....	49
Figura 39 - Percentagem da remoção de turvação quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente D.....	50
Figura 40 - Variação da turvação com a dosagem de SA, para os efluentes A e D.....	51

Figura 41 - Variação da % de remoção da turvação com a dosagem de HC, para os efluentes A e D.....	52
Figura 42 - Variação do volume de lamas em função do tempo e dosagem de TF.....	52
Figura 43 - Variação do volume de lamas em função do tempo e dosagem de HC.....	53
Figura 44 – Efluente tratado com diferentes dosagens de coagulante após sedimentação ..	54
Figura 45 - Variação da CQO com a dosagem de CAG .....	56
Figura 46 - Variação de % de remoção de CQO com a dosagem de CAG.....	57
Figura 47 - Agitador utilizado para promover o contacto entre o adsorvato (Azul de metileno) e o adsorvente (CAG) .....	59
Figura 48 - Carvão activado granulado em estudo .....	60
Figura 49 - Estrutura do azul-de-metileno [15].....	60
Figura 50 - Curvas de equilíbrio correspondentes a adsorção de azul-de-metileno para a concentração inicial de 50 mg/L .....	62
Figura 51 - Curvas de equilíbrio correspondentes a adsorção de azul-de-metileno para a concentração inicial de 100 mg/L .....	62
Figura 52 - Curvas de equilíbrio correspondentes a adsorção de azul-de-metileno para a concentração inicial de 200 mg/L .....	63
Figura 53 - Isotérmica de adsorção correspondente à concentração de 100 mg/L seguindo o modelo de Langmuir linearizado.....	64
Figura 54 - Isotérmica de adsorção correspondente à concentração de 100 mg/L seguindo o modelo de Freundlich linearizado .....	65
Figura E 1 - Curva de Calibração para o azul-de-metileno.....	XVII
Figura I 1 – Curva de calibração CQO.....	XXII
Figura J 1 – Curva de calibração de fósforo total.....	XXIII



## 1 Introdução

### 1.1 Introdução geral

A indústria de lacticínios apresenta um lugar de destaque a nível mundial pois é geradora de bens essenciais e imprescindíveis ao quotidiano humano. Dentro das actividades industriais, o sector alimentar destaca-se por ter um maior consumo de água e uma maior geração de efluentes por unidade produzida, além de gerar um grande volume de lamas nas estações com tratamento biológico [1].

Assim, é de grande importância referir que estes efluentes quando descarregados num curso hídrico sem qualquer tipo de tratamento (ou tratados indevidamente) provocam consequências adversas muitas vezes irreversíveis ao meio ambiente. Apresentam uma elevada carga orgânica, constituída basicamente por leite (tanto como matéria prima como seus derivados), reflectindo um efluente com elevada carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO), óleos gordos, nitrogénio e fósforo. Além disso existe uma grande variabilidade no que diz respeito ao pH, agravando a problemática do seu tratamento [2].

Uma das técnicas mais utilizadas no tratamento destes efluentes industriais é a coagulação/floculação, sendo este o processo que visa a desestabilização das partículas coloidais, promovendo o crescimento das mesmas como resultado da colisão entre elas. Estas partículas existentes nas águas residuais encontram-se em suspensão com uma carga superficial efectiva negativa, sendo o coagulante um produto químico que adicionado à água a tratar desestabiliza essas partículas, de modo a que resulte a formação de flocos - partículas de maior dimensão e por isso com possibilidade de se separarem da restante água por sedimentação.

Os tratamentos de polimento completam os tratamentos físico-químicos (coagulação/floculação) e poderão recorrer à utilização de carvão activado granulado (CAG) como adsorvente de compostos orgânicos não removidos no processo anterior. A adsorção consiste na adesão de moléculas de um fluido (o adsorvato) a uma superfície sólida (o adsorvente), onde o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície, entre outros, sendo os sólidos porosos como o carvão activado considerados adsorventes por excelência.

A eliminação de substâncias tóxicas, a redução da carga de resíduos produzidos e a diminuição do passivo ambiental implicam directamente a redução de riscos para a saúde ambiental e humana.

A experiência tem mostrado que se torna fundamental o estabelecimento de novas formas de acção com o objectivo de assegurar maior sustentabilidade nos padrões de produção.

## **1.2 Impacte ambiental das indústrias lácteas**

Como todos os sectores industriais, o dos lacticínios também apresenta problemas para o ambiente, onde os seus efluentes apresentam uma elevada carga poluente. Esta carga é essencialmente orgânica, pois é resultado das perdas de produto e matérias-primas descarregadas quando se realizam as lavagens dos equipamentos e das instalações ao longo do processo de fabrico. Segundo o INETI (Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação) foram produzidos no ano de 1998 cerca de 10.300.000 m<sup>3</sup> de efluentes provindos das indústrias lácteas [3]. Estes efluentes apresentam variações no caudal de descarga e nos valores referentes aos parâmetros físico-químicos, dependendo este facto das condições de fabrico e/ou do tipo de leite.

A produção do soro líquido é um dos principais responsáveis pela elevada carga orgânica dos efluentes provenientes deste tipo de indústria, podendo-lhes ser dado diversos destinos, como descarregados em linhas de água, no solo ou nos colectores municipais de drenagem, sendo necessário respeitar os limites legais de descarga impostos para cada uma das referidas situações.

Estes efluentes quando descarregados para o meio aquático originam fenómenos tais como redução do teor em oxigénio dissolvido, turvação devido à presença de sólidos em suspensão com formação de lamas e criação de condições de falta de oxigénio, eutrofização com o crescimento de algas em resultado da presença de macronutrientes, alteração de pH devido à fermentação e presença de detergentes [3]. Daí a importância do tratamento das águas residuais provenientes deste sector.

## **1.3 Valores limite de emissão dos efluentes das indústrias lácteas**

Os valores limite de emissão (VLE), para águas residuais de indústrias de lacticínios, quando descarregadas em rios, estão definidos pelo Decreto – Lei nº 238/98 do anexo 18. Em relação à CQO o VLE é de 150 mg O<sub>2</sub>/L, para o fósforo o VLE é de 10 mg P/L e o pH deve estar compreendido entre 5 e 10.

### 1.4 Técnica de coagulação/floculação

A técnica de coagulação/floculação visa a destabilização das partículas em suspensão presentes nas águas residuais, chamadas de partículas coloidais, com o objectivo de formar partículas de maior dimensão, chamados flocos, para que a sedimentação ocorra de uma forma mais facilitada. Para promover a destabilização das partículas em suspensão é necessário recorrer a produtos químicos, designados por coagulantes, que têm como objectivo anular a carga das partículas, fazendo com que estas se agreguem formando partículas de maior dimensão. Para que estes produtos químicos actuem de uma forma eficiente, é necessário que o efluente a tratar se encontre dentro duma determinada gama de pH, visto estes serem dependentes do pH. Outro factor importante a ter em conta quando aplicada esta técnica é o tempo de agitação, ou seja, o tempo necessário para que o coagulante actue fazendo com que as partículas se agreguem formando os flocos.

### 1.5 Adsorção promovida pelo carvão activado

O carvão activado é um material poroso, que apresenta uma forma microcristalina, não gráfica, que sofre um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez activado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais.

A característica incomparável do carvão é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na selectividade da adsorção [4].

O carvão activado pode ser adquirido em pó ou granulado. Com o uso do carvão em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água sem qualquer tipo de tratamento, enquanto no uso do carvão activado granular (CAG) têm-se colunas (filtros), após a filtração em ETAs (Estação de Tratamento de Águas) que tratam água superficial. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna [5].

Muitas das vezes o carvão activado é utilizado como tratamento de polimento na tratabilidade de efluentes líquidos com elevada carga orgânica, com o objectivo de remover os compostos orgânicos não removidos por técnicas primárias, como a

coagulação/floculação. Também é utilizado na remoção da cor/cheiro no caso das indústrias têxteis.

### **1.6 Objectivos do trabalho**

Este trabalho experimental teve como objectivo o estudo da tratabilidade das águas residuais de uma indústria de lacticínios, na perspectiva da redução de determinados contaminantes como CQO (carência química de oxigénio), fósforo total e turvação, usando o processo de coagulação/floculação, adjacente ao tratamento biológico realizado pela indústria em estudo. Na aplicação desta técnica consideraram-se determinadas variáveis como tipo e dose de coagulante, pH, e velocidade de mistura, a fim de encontrar as melhores condições operatórias. O estudo do volume de lamas residuais em função da dosagem, assim como o tipo de coagulante, tornam-se factores importantes em termos económicos, tendo como objectivo uma boa eficácia com o menor custo possível associado.

Foi também objectivo deste trabalho a realização de estudos de adsorção, utilizando carvão activado granulado (CAG), para a remoção de compostos orgânicos ainda presentes nos efluentes da indústria em estudo (lacticínios) após tratamento por coagulação/floculação, com o objectivo de realizar um polimento à água pré – tratada.

## 2 Coagulação – floculação estado actual de conhecimentos

### 2.1 Desenvolvimento e medição da carga superficial dos colóides

Um dos factores mais importantes no grau de estabilidade dos colóides é a presença de uma carga eléctrica superficial, que se desenvolve de diferentes maneiras, dependendo da composição química do meio (neste caso, uma água residual) e da natureza do colóide. Seja qual for a origem da carga superficial, ela promove a estabilidade, e deve ser anulada se se pretender que as partículas se agreguem (“floculem”) originando partículas de maior dimensão com massa suficiente para sedimentarem com facilidade.

*Camada dupla eléctrica:* Quando a superfície da partícula ou do colóide adquire carga eléctrica, alguns iões de carga oposta aderem à superfície, à qual permanecem agarrados como consequência de forças de atracção electrostática e de Van der Waals, que são suficientemente fortes para compensar a agitação térmica. Em torno desta camada fixa de iões encontra-se uma camada difusa de iões, que nunca chega a formar uma camada dupla compacta, devido aos efeitos da agitação térmica. Assim, a camada dupla eléctrica é constituída por uma camada compacta, (camada de Stern) e por outra difusa, como se pode ver na figura 1 [6], onde do lado esquerdo mostra a variação na densidade da carga em torno da partícula coloidal; o lado direito mostra a distribuição de iões positivos e negativos em torno da partícula coloidal.

*Medição do potencial na superfície:* Se uma partícula for colocada numa solução com electrólitos e se fizer passar uma corrente eléctrica pela solução, essa partícula, dependendo da sua carga superficial, será atraída para um dos eléctrodos, arrastando consigo uma “nuvem” de iões. O potencial na superfície desta “nuvem” é por vezes medido nas operações de tratamento de águas residuais e é designado por potencial zeta. Em teoria, o potencial zeta deveria corresponder ao potencial medido na superfície da camada composta de iões aderentes à partícula – o uso de medidores de potencial zeta é limitado porque o valor medido varia com a natureza dos componentes da solução [6].

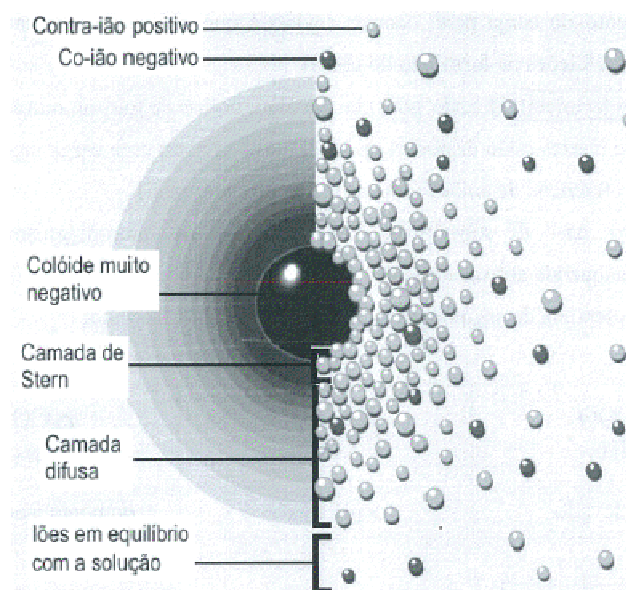


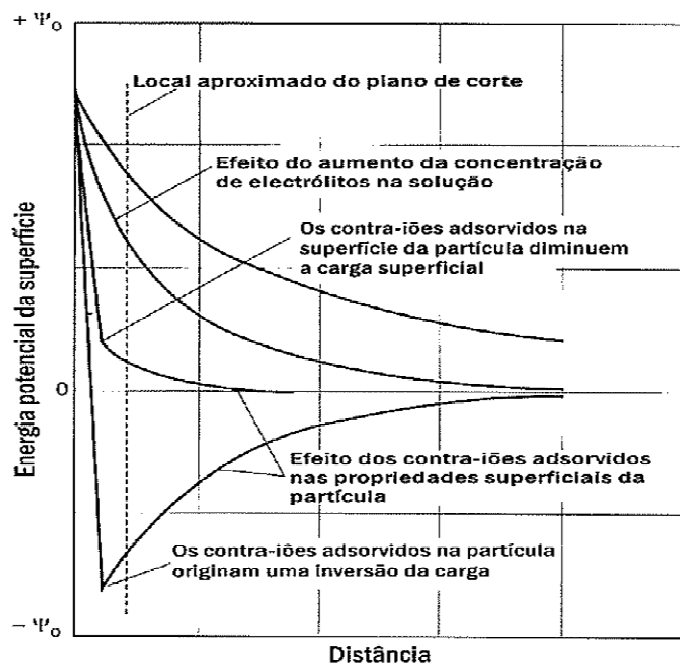
Figura 1 - O modelo de Stern para a camada eléctrica dupla [6]

## 2.2 Desestabilização/agregação/remoção de partículas por processos de coagulação/floculação

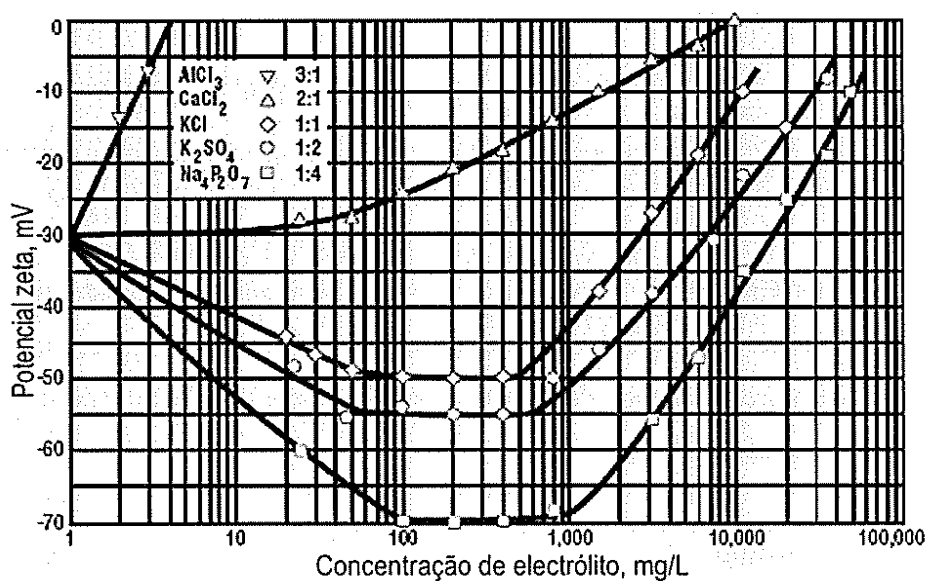
### 2.2.1 Desestabilização de partículas com íões determinantes do potencial e com electrólitos

Para efectuar a agregação de partículas através da microfloculação é necessário actuar no sentido de reduzir a carga das partículas ou ultrapassar o efeito provocado por esta. O efeito da carga pode ser ultrapassado por: (1) *adição de íões que determinam o potencial*, que são capturados por, ou reagem com, a superfície dos colóides para diminuir a carga superficial, e (2) *adição de polielectrólitos*, que promovem a redução da espessura da camada eléctrica difusa e, por conseguinte, reduzem o potencial zeta [5], [7] e [8].

- A adição de íões determinantes do potencial para promover a coagulação pode ser demonstrada pela adição de ácidos ou bases fortes para reduzir a carga dos óxidos ou hidróxidos metálicos a valores próximos do zero, de modo a que a coagulação possa ocorrer. O efeito da adição destes íões a uma solução está ilustrado nas figuras 2 e 3. É interessante assinalar que, dependendo da concentração e da natureza dos íões de carga oposta que são adicionados, é possível inverter a carga da camada dupla e desenvolver uma nova partícula estável.



**Figura 2** - Efeito da adição de contra-íons e electrólitos a soluções contendo partículas coloidais em carga [7]



**Figura 3** - Efeito da adição de electrólitos inorgânicos simples no potencial zeta de uma suspensão diluída de sílica coloidal [8]

O efeito da adição de electrólitos inorgânicos depende da valência relativa dos iões (razão entre valência do catião e do anião) e obviamente da sua concentração. O cloreto de alumínio é um electrólito 3:1 e os seus catiões trivalentes fazem subir facilmente o potencial zeta para zero. Pelo contrário, o sulfato de potássio (um

electrólito 1:2) faz baixar o potencial zeta até uma concentração de 50mg/L, onde se estabelece um patamar até concentrações de 500mg/L, registando-se depois uma elevação significativa do potencial zeta devido à compressão da camada dupla por parte dos iões em excesso.

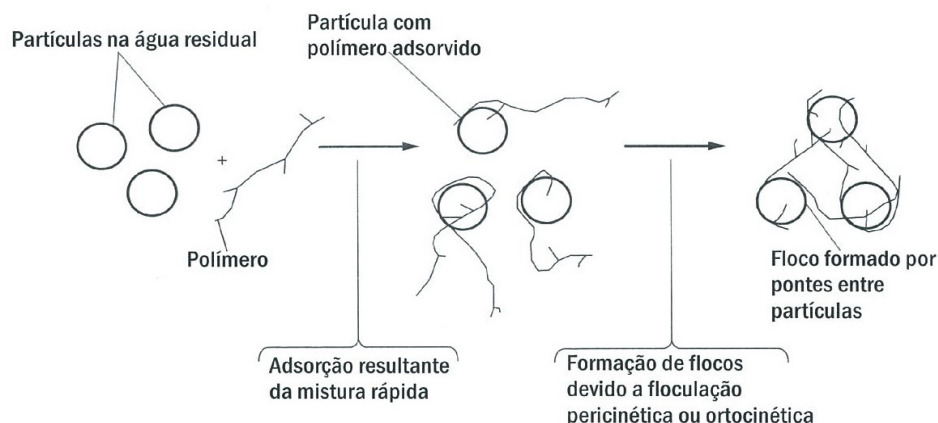
- Outra forma de coagular suspensões coloidais é o uso de electrólitos. Um aumento da concentração de um dado electrólito origina uma diminuição no potencial zeta e uma correspondente diminuição nas forças repulsivas. A concentração do electrólito que é necessária para destabilizar uma suspensão coloidal é conhecida como concentração crítica de coagulação (CCC). Tal como sucede com a adição de iões determinantes do potencial, o uso de electrólitos não é viável no tratamento de águas residuais. Quando se adicionam produtos químicos à água residual para ajustar o pH, tendo em vista optimizar o desempenho dos iões metálicos hidrolisados utilizados como coagulantes, ocorre uma alteração na carga das partículas.

### **2.2.2 Agregação de partículas com polielectrólitos**

O uso de polielectrólitos leva a que estes quando adicionados a águas residuais actuem como coagulantes que neutralizam ou diminuem a carga das partículas presentes. Dependendo da carga que estas substâncias adquirem quando dissolvidas em água – negativa, positiva ou neutra – os polielectrólitos podem ser classificados como aniónicos, catiónicos ou não iónicos, respectivamente, onde os polielectrólitos catiónicos são em geral os mais eficazes, sendo considerados neste caso como coagulantes primários.

O segundo modo de actuação dos polímeros consiste na formação de pontes entre partículas, como pode ser visto na figura 4. Neste caso, os polímeros aniónicos e não iónicos aderem a alguns locais de adsorção na superfície das partículas presentes nas águas residuais. Formam-se então pontes, que aparecem quando uma ou mais partículas são adsorvidas ao longo da cadeia molecular do polímero. A intensidade da agitação deve ser suficiente para garantir que existe uma adsorção do polímero nas partículas coloidais; caso contrário, a cadeia polimérica enrola-se sobre si mesma e perde a capacidade de formar pontes poliméricas [7].



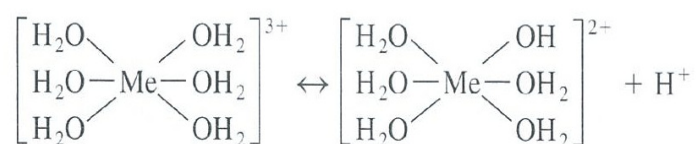


**Figura 4** - Formação de pontes entre partículas por recurso a polímeros orgânicos [7]

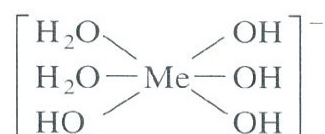
### 2.2.3 Remoção de partículas com iões metálicos hidrolisados

Em contraste com a agregação levada a cabo pela adição de produtos químicos que funcionam como iões determinantes do potencial, electrólitos e polímeros, a agregação provocada pela adição de sais de alumínio ou ferro constitui um processo mais complexo.

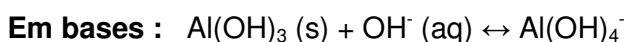
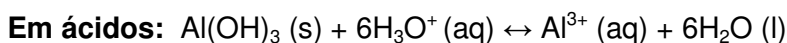
Inicialmente supunha-se que os iões livres  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  eram responsáveis pela agregação de partículas, mas sabe-se agora que essa agregação resulta, de facto, dos seus produtos de hidrólise. Por exemplo, admite-se que a hidrólise de sais metálicos trivalentes (como crómio, alumínio e ferro) pode ser representada por:



A extensão desta dissociação depende do anião associado ao metal e nas características físicas e químicas da solução. Além disso, propôs-se que, após a adição de uma base em quantidade suficiente, a dissociação pode prosseguir para produzir um ião negativo, tal como:

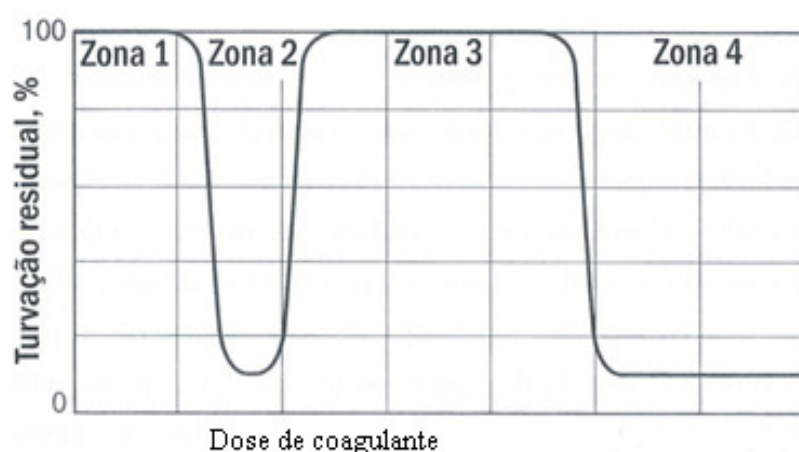


Convém notar que os compostos complexos atrás indicados são conhecidos como compostos de coordenação, que são definidos como sendo um ião (ou átomo) metálico central ligado (por meio de ligações covalentes coordenadas) a um grupo de iões ou moléculas envolventes, designados como ligandos. Por exemplo, o hidróxido de alumínio comporta-se como a seguir indicado em soluções acidificadas e básicas [8]:



Assim, o  $\text{Al(OH)}_3$  dissolve-se na presença de ácido em excesso para formar  $\text{Al}^{3+}$  dissolvido. Na presença de um excesso de hidróxido, o  $\text{Al(OH)}_3$  dissolve-se para formar o ião alumínio,  $\text{Al(OH)}_4^-$  [8].

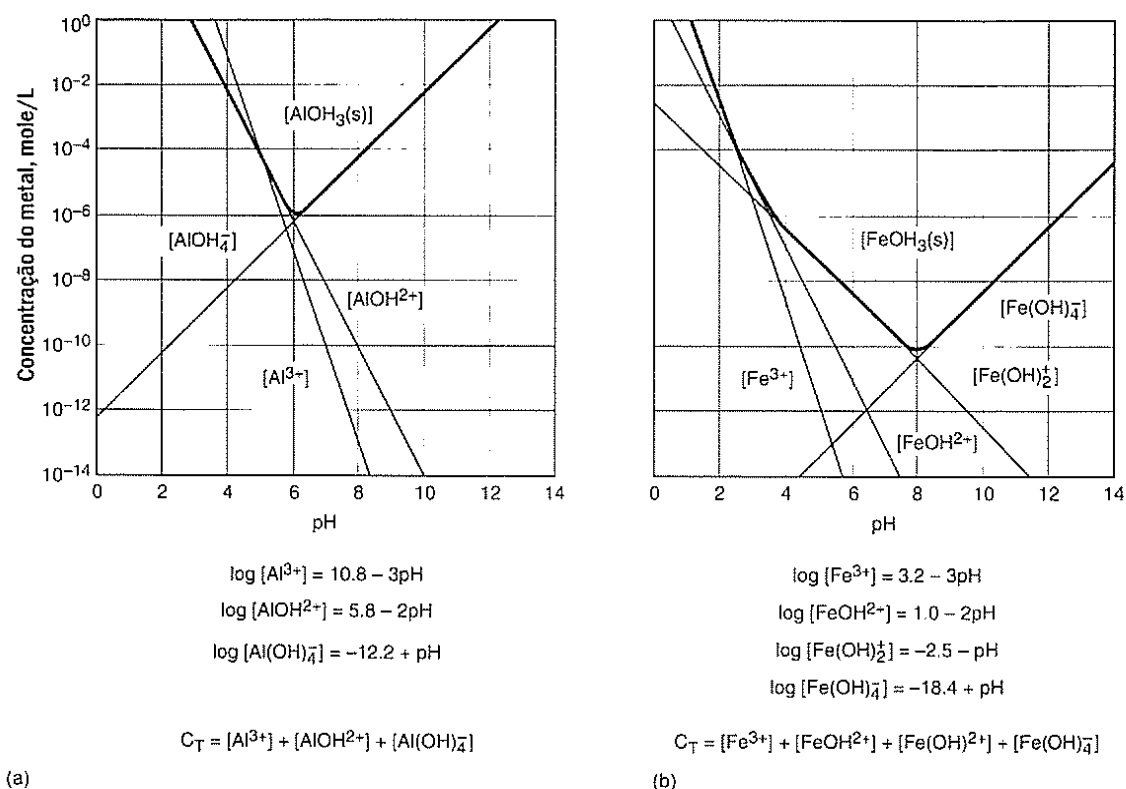
A sequência de reacções e eventos que ocorrem na coagulação e remoção de partículas pode ser ilustrado esquematicamente, tal como se representa na figura 5. Na *zona 1* não se adicionou ainda coagulante em quantidade suficiente para desestabilizar as partículas coloidais, embora possa ocorrer alguma redução da carga superficial devido á presença de  $\text{Fe}^{3+}$ . Na *zona 2* as partículas coloidais já estão destabilizadas pela adsorção de espécies hidrolíticas mono e polinucleares e, se flocularem e sedimentarem, a turvação residual diminui tal como ilustrado. Na *zona 3*, à medida que se adiciona mais coagulante, a carga superficial das partículas inverte-se devido ao prolongamento da adsorção de espécies hidrolíticas mono e polinucleares; como as partículas coloidais possuem agora carga positiva, não podem ser removidas por floculação pericinética. Se se continuar com a adição de coagulante atinge-se a *zona 4*, na qual se formam grandes quantidades de flocos associados a hidróxido metálico. Ao sedimentarem, estes flocos capturam as partículas coloidais, e a turvação residual diminui tal como ilustrado [8].



**Figura 5** - Efeito da adição continuada de um coagulante na desestabilização e flocação de partículas coloidais [7]

A dose de coagulante necessária para alcançar qualquer uma das zonas depende da natureza das partículas coloidais, do pH, da temperatura da água residual e do tempo e velocidade de mistura entre o coagulante e a água residual; contudo, a presença de constituintes específicos (por exemplo matéria orgânica) pode também afectar a dosagem de coagulante.

Para se compreender melhor a acção dos iões metálicos hidrolisados, é útil considerar a solubilidade dos sais metálicos. A solubilidade das várias espécies de alumínio (III) e ferro (III) está ilustrada nas figuras 6 (a) e 6 (b), respectivamente, nas quais se traçou a variação do logaritmo da concentração molar com o pH. Estes diagramas foram preparados considerando apenas espécies mononucleares. As linhas sólidas mostram a concentração total aproximada de alumínio e ferro após a precipitação. Como se verifica, a região óptima para precipitação de alumínio é o intervalo de pH entre 5 e 7, com solubilidade mínima a um pH próximo de 6,0; no caso do ferro, a gama de pH mais adequada para precipitação situa-se entre 7 e 9, com solubilidade mínima a pH perto do 8,0 [7].



**Figura 6** - Diagrama de solubilidade de alumínio (III) e ferro (III) [7]

## 2.3 Utilização de coagulantes para remoção de partículas em águas residuais de indústrias de laticínios

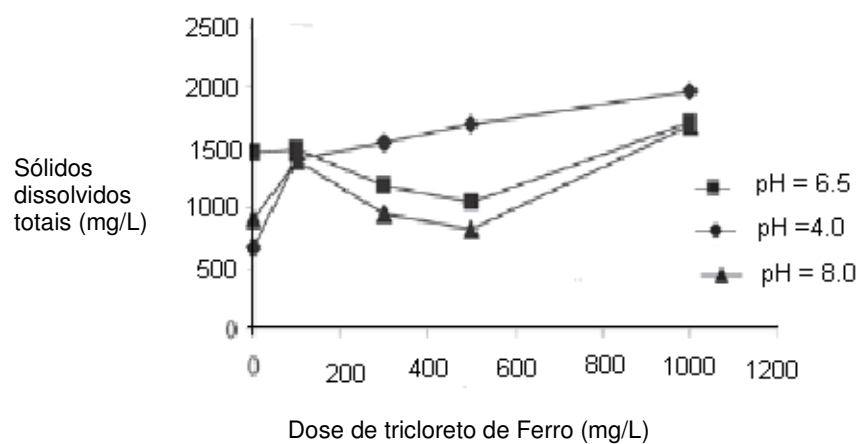
### 2.3.1 Coagulantes inorgânicos

Na tabela 1 estão resumidos os produtos químicos inorgânicos mais comuns neste âmbito e as suas principais características.

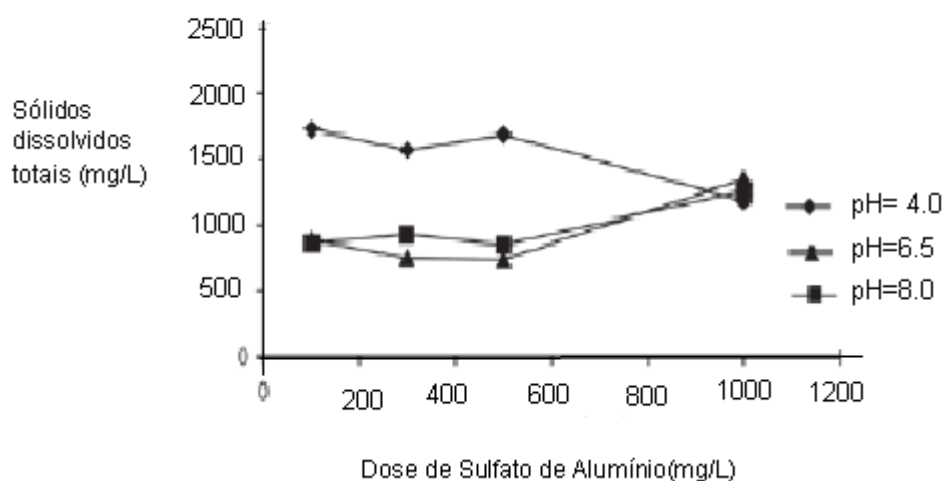
**Tabela 1** - Produtos químicos inorgânicos comuns para coagulação de águas residuais

Produto químico	Fórmula	Massa molecular (g/mol)	Forma	Concentração
<b>Sulfato de alumínio</b>	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	666,5	Líquido A granel	8,5% como $\text{Al}_2\text{O}_3$ 17% como $\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>Cloreto de alumínio</b>	$\text{AlCl}_3$	133,3	Líquido A granel	-----
<b>Hidróxido de cálcio</b>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	56,1 como CaO	A granel Pó Suspensão	63-73% como CaO 85-99% 15-20%
<b>Tricloreto de ferro</b>	$\text{FeCl}_3$	162,2	Líquido A granel	20% como Fe 20% como Fe
<b>Sulfato férrico</b>	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	400	Granulado	18,5% como Fe
<b>Sulfato ferroso</b>	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,1	Granulado	20% como Fe
<b>Aluminato de sódio</b>	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	163,9	Flocos	46% como $\text{Al}_2\text{O}_3$

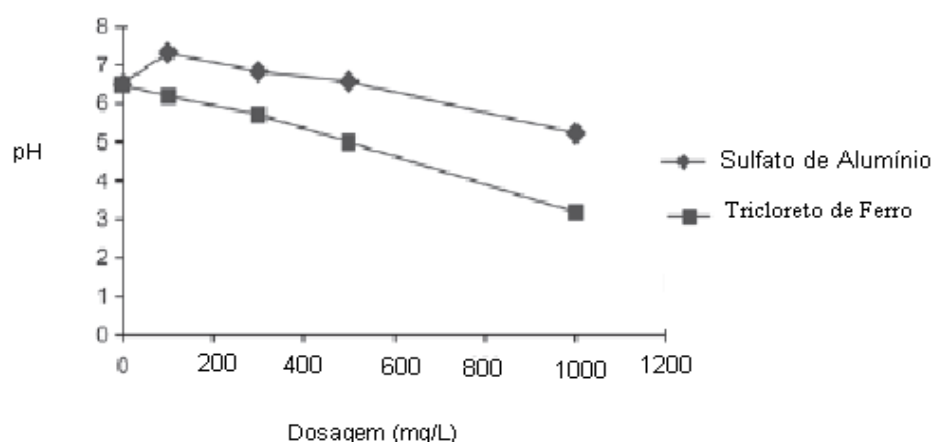
Estudos realizados com coagulantes inorgânicos como o sulfato de alumínio e o tricloreto de ferro, para tratamento de águas residuais de indústrias de lacticínios, como referido na bibliografia consultada [9], mostraram que em geral o coagulante com maior eficiência é o tricloreto de ferro na remoção de CQO, sólidos em suspensão e na redução da cor [9]. O desempenho dos coagulantes é altamente dependente do pH e das próprias dosagens destes. Com a dosagem dos coagulantes a aumentar, a formação de flocos seguida pela deposição é sensível em ambos os casos, a pH 6,5 e 8,0 como se pode observar na figura 7. A ausência de coagulação é observada em pH 4,0 para o sulfato de alumínio, para dosagens até 500 mg/L, acima desta dosagem como se pode observar na figura 8, existe uma remoção de sólidos dissolvidos totais apreciável.



**Figura 7** - Variação dos sólidos dissolvidos totais com a dosagem de tricloreto de ferro [9]



**Figura 8** - Variação dos sólidos dissolvidos totais com dosagem de sulfato de alumínio [9].



**Figura 9** - Efeito das dosagens de coagulante no pH do meio [9].

### **2.3.2 Coagulantes poliméricos**

Foram estudados coagulantes poliméricos sintéticos e concebidos para ter algumas vantagens sobre os coagulantes inorgânicos tal como demonstra bibliografia consultada [10]. O caso do policloreto de alumínio (PCIA) é um dos coagulantes poliméricos mais comumente usados no tratamento de águas residuais das indústrias de lacticínios e, quando utilizado no tratamento dum efluente vindo duma ETAR com um pH a rondar os 6,0, resulta na eliminação de 95% da turbidez, em relação ao sulfato de alumínio e tricloreto de ferro.

Os coagulantes poliméricos envolvem a um menor volume de lamas e a sua eficácia não é muito dependente do pH do meio. O uso destes coagulantes é restrito por causa da produção de cloro e outros sub–produtos cuja presença cause um impacto adverso sobre a saúde humana.

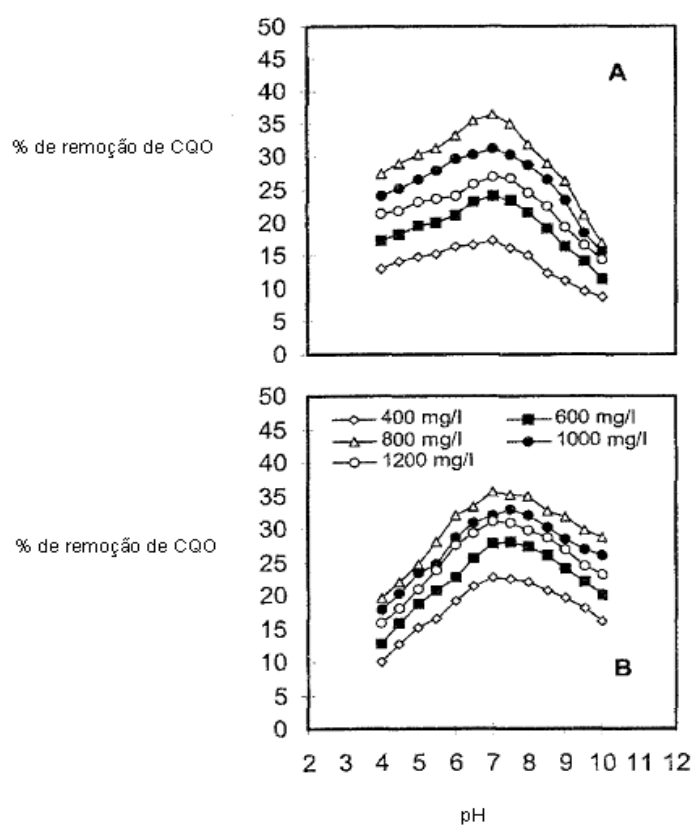
O ácido algínico, também pertencente á categoria dos coagulantes poliméricos. É referido no tratamento de efluentes lácteos, sendo testada a sua eficácia, não conduzindo, no entanto, à formação de nenhum floco na gama de pH considerada. Embora o pH da água tratada não se altere muito com as dosagens, como acontece com coagulantes inorgânicos, para este caso o teor de sólidos dissolvidos totais aumenta com estas. O composto referido, ácido algínico, apresenta uma massa molecular elevada e em vez de actuar como coagulante pode levar ao aumento dos sólidos dissolvidos totais [10]. Foi, portanto, decidido não usar esses coagulantes neste trabalho.

## **2.4 Eficiências de remoção de CQO e SST em águas residuais de indústrias lácteas quando utilizados coagulantes inorgânicos**

### **2.4.1 Remoção de CQO**

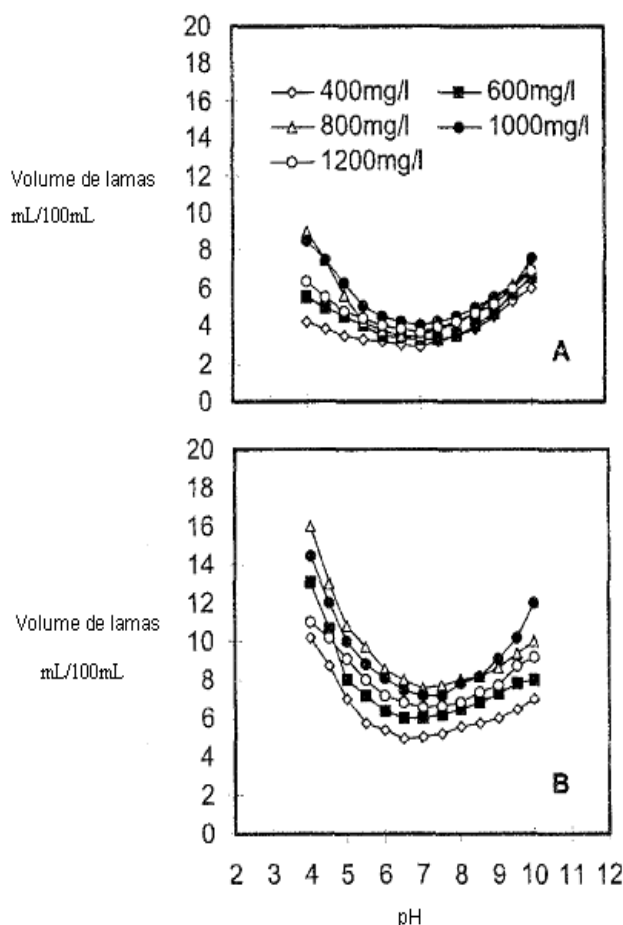
Bibliografia consultada [9] refere estudos de coagulação/floculação realizados nos quais se testam o sulfato de alumínio (SA) e tricloreto de ferro (TF), com o intuito de observar a percentagem de remoção de CQO e percentagem de volume de lamas produzido, variando o pH e as dosagens dos coagulantes. Esses resultados podem ser observados nas figuras 10 e 11.

No caso do SA a remoção de CQO é mais eficaz numa gama de pH entre 6,5 e 7,5; quanto ao TF a gama óptima de pH para a remoção de CQO situa-se entre os 6,5 e 8,5, para uma dosagem de coagulante de 800 mg/L, como é observável na figura 10. A inter-relação entre pH/dosagem de coagulante e volume de lamas é ilustrada na figura 11, onde se pode observar que para qualquer dosagem de coagulante/pH o SA apresenta um volume de lamas muito menor que o TF. O pH óptimo para um menor volume de lamas situa-se entre os 7 e 7,5, com uma dosagem de coagulante de 400 mg/L, sendo que a maior remoção de CQO é conseguida para uma dosagem de coagulante de 800 mg/L [9].



**Figura 10** – Efeitos do pH e da dosagem de coagulante na remoção de CQO para diferentes dosagens de coagulante. (A) Sulfato de Alumínio (B) Tricloreto de Ferro [9]

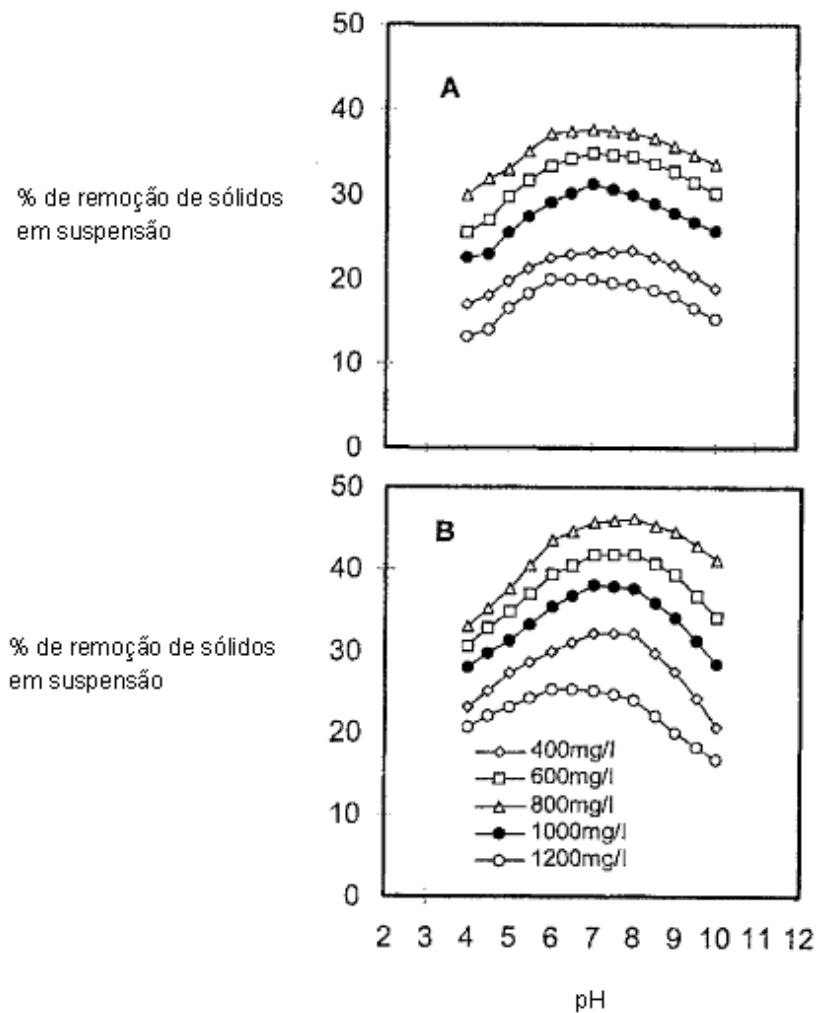




**Figura 11** - Percentagem de volume de lamas versus pH em diferentes doses de coagulante. (A) Sulfato de Alumínio (B) Tricloreto de Ferro [9]

### 2.4.2 Remoção de SST

A figura 12 mostra que a remoção de sólidos em suspensão é máxima para valores de pH entre 6 e 8, em que o TF para o pH referido apresenta uma remoção de SST mais elevada de que o SA, para uma dosagem de coagulante de 800 mg/L. É também observável na figura 12, que o efeito da dosagem de coagulante na remoção de SST é mais significativo que os efeitos de pH, sobretudo nas dosagens óptimas [9].



**Figura 12** - Efeitos do pH e dosagens de coagulante na remoção de sólidos suspensos totais. (A) Sulfato de Alumínio (B) o Tricloreto de Ferro [9]

## 2.5 Algumas técnicas de remoção das partículas coloidais presentes nas águas residuais

Na tabela 2 apresentam-se algumas técnicas utilizadas na redução de partículas coloidais presentes nas águas residuais.

**Tabela 2** – Técnicas para a redução de partículas coloidais presentes em águas residuais

<b>Técnica</b>	<b>Resultados obtidos</b>	<b>Referencias</b>
<b>Flotação</b>	Quando aplicada a técnica de flotação no tratamento de efluentes lácteos consegue-se uma remoção da CQO do material em suspensão de 60%.	10
<b>Osmose inversa</b>	Utilizando a técnica de osmose inversa, consegue-se a remoção de alguns contaminantes da águas, tais como: alumínio 88 - 99%; amoníaco 86 - 92%; crómio 96 - 98%; cianetos 92 - 98%; zinco 94 - 97%; cádmio 98 - 99%; manganésio 96 - 98%; cobre 95 99%; chumbo 96 - 98%; prata 86 - 98%; radioactividade 87 - 90%; ferro 98 - 99%; pesticidas 99 - 100%; bactérias e vírus 99 - 100%.	11
<b>Permuta iónica</b>	Este processo é aplicado muitas vezes na remoção da CQO em lixiviados vindos de um tratamento aeróbio. O sucesso da permuta iónica está dependente do tipo de matéria orgânica presente nos lixiviados e do tipo de resina utilizado. Maus resultados têm sido obtidos em lixiviados vindos de aterros recentes devido à presença de compostos orgânicos de baixo peso molecular. Regra geral os iões mais difíceis de remover são os menos reactivos ou seja K, Na, Ca e Mg, no entanto a remoção ronda os 95%.	12

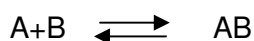
### 3 Adsorção

A adsorção é um fenómeno físico-químico onde um componente duma fase gasosa ou líquida é transferido para uma fase sólida. São chamados adsorvatos aos componentes que se unem à superfície, enquanto que a fase sólida que retém este adsorvato é chamada de adsorvente. A migração dos adsorvatos de uma fase para a outra tem como justificação a diferença de concentrações entre o seio do fluído e a superfície do adsorvente.

Usualmente este processo realiza-se de modo contínuo, sendo o adsorvente constituído por partículas que são empacotadas num leito fixo por onde passa continuamente a fase fluida, até que não se observe mais transferência de massa. Também pode ser realizado em batch, sendo o adsorvente colocado em contacto com a fase fluida durante um tempo estabelecido, de forma a não se verificar mais transferência de massa.

Como o adsorvato se concentra na superfície do adsorvente, conclui-se que quanto maior for a área superficial, maior será a eficiência da adsorção, o que justifica que os adsorventes mais usuais sejam sólidos porosos.

Segundo Leetman, a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reacção química [13]:



sendo A o adsorvato, B o adsorvente e AB é o composto adsorvido na fase sólida. Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela acção de diversos tipos de forças químicas, tais como ligações de hidrogénio, interacções dipolo-dipolo ou forças Van-der-Walls.

Podem existir dois tipos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química, podendo, no entanto, ocorrerem simultaneamente.

A adsorção física ocorre devido a uma diferença de energias e/ou forças de Van der Walls, cujo efeito é “prender” fisicamente as moléculas à superfície do adsorvente, sendo de natureza puramente electrostática. Este tipo de adsorção é sempre reversível e exotérmica. O equilíbrio estabelece-se rapidamente, a menos que ocorra a difusão através de uma estrutura porosa.

A adsorção química corresponde a uma interacção química, na qual se verifica alteração electrónica, ou seja, alteração ou deformação parcial das orbitais de valência

do sólido e das moléculas, de modo similar a uma reacção química. De salientar, que a adsorção química é exotérmica e reversível e a sua entalpia é muito maior que a da adsorção física [13].

### **3.1 Adsorção com carvão activado granulado**

O carvão activado possui a capacidade de adsorver nas suas superfícies fissuradas e porosas substâncias que se encontram dissolvidas. É normalmente usado para remover contaminantes orgânicos, mas consegue também remover eficazmente muitos contaminantes inorgânicos, tais como rádio-222, mercúrio e outros metais tóxicos. No entanto, uma limitação importante é o facto de não conseguir remover em grande extensão trihalometanos.

Na eventualidade da estrutura interna do carvão ficar saturada com adsorvatos é necessário proceder à sua regeneração, por meios químicos ou térmicos, que removem ou destroem os compostos adsorvidos [14].

### **3.2 Propriedades do carvão activado**

O carvão micro poroso pertence a uma classe de materiais importante, conhecidos como carvão activado, tendo inúmeras aplicações, o que se reflecte na necessidade de produção deste material em larga escala (aproximadamente 400.000 ton/ano) [14].

O carvão activado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte para catalisador. No tratamento de efluentes é usado na adsorção em fase líquida.

As propriedades do carvão activado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes na sua superfície, sendo as propriedades físicas da superfície descritas pela área superficial específica e pela porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre a sua superfície.

O carvão activado é considerado um permutador iónico natural, sendo esta propriedade enriquecida pela activação química. A superfície deste tanto pode possuir cargas negativa (aniónicas) como cargas positivas (catiónicas) para atrair iões livres em solução ou suspensão. Quando tratado com uma base incrementará a capacidade do carvão para a troca com aniões [14].

### 3.3 Equilíbrios de adsorção

#### 3.3.1 Isotérmicas de adsorção

Uma das características mais importantes dum adsorvente é a quantidade de substância que pode ser acumulada ou retida na superfície do mesmo.

Uma maneira de descrever esta acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida ( $q_e$ ) em função da quantidade de adsorvente em solução ( $C_{eq}$ ). O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção é bastante simples, bastando colocar diferentes massas de sólido adsorvente em contacto com a solução que contém a substância a ser adsorvida, até que o equilíbrio seja atingido. Esta distribuição é determinada a temperatura constante e é geralmente referida como *Isotérmica de Adsorção*, podendo ser representada graficamente. As isotérmicas de adsorção podem apresentar várias formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma determinada temperatura.

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente ( $q_e$ ) é calculada de acordo com a seguinte relação [15]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad [1]$$

As isotérmicas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade de adsorção do carvão activado para determinado adsorvente. Pode-se então dizer que do ponto de vista experimental constituem informação importante para a escolha do melhor carvão activado a utilizar.

Os principais modelos matemáticos para sistemas sólido – líquido são os seguintes:

*Modelo de Langmuir:* baseado em algumas considerações teóricas relevantes: assume que as superfícies são homogéneas, isto é, todos os locais activos do adsorvente têm igual afinidade para o adsorvato e, por consequência a adsorção num local não afectará a adsorção noutra. A isotérmica de Langmuir é definida a partir da seguinte expressão:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad [2]$$

que linearizada apresenta a seguinte forma:

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} \times b} + \frac{1}{q_{\text{máx}}} \times C_e \quad [3]$$

*Modelo de Freudlinch:* descreve com precisão os dados dos ensaios de adsorção na sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogéneas. A equação da isotérmica de Freundlich apresenta a seguinte forma:

$$q_e = K_{\text{ad}} \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad [4]$$

que linearizada se exprime pela equação:

$$\log q_e = \log K_{\text{ad}} + \frac{1}{n} \log C_e \quad [5]$$

Através das equações 3 e 5 é possível o cálculo da quantidade de contaminante na fase sólida ( $q_e$  mg/g).

### 3.4 Importância do processo de adsorção no tratamento de polimento de efluentes

Os processos de adsorção com carvão activado são de extrema importância no tratamento de polimento de efluentes cujos contaminantes são persistentes ao tratamento biológico ou físico-químico, como por exemplo os efluentes provenientes de indústria têxtil. Este tipo de indústrias geram grandes quantidades de efluentes, sendo constituídos na sua maioria por corantes, que são compostos aromáticos, podendo ser tóxicos e apresentam uma cinética de degradação muito lenta quando utilizados os processos biológicos convencionais. Tem-se assistido a uma procura contínua de soluções alternativas e viáveis, em termos de custo, tempo e eficiência dos processos existentes de tratamento destas águas residuais.

A adsorção surge assim como tratamento de afinação de efluentes da indústria de lacticínios.



## 4 Ensaios de Coagulação/floculação

Para a realização dos ensaios de coagulação/floculação foram utilizadas amostras de efluente da indústria de lacticínios recolhidas em dias diferentes: efluente A (15/03/2010); efluente B (22/04/2010); efluente C (22/05/2010) e efluente D (25/06/2010), sendo esta amostragem da responsabilidade da empresa.

### 4.1 Delineamento experimental do processo de coagulação/floculação

O processo de coagulação/floculação foi avaliado em termos de tipo de coagulante, dose de coagulante e floculante, adição de polielectrólitos, tempo de sedimentação e gama óptima de pH para que o coagulante actue com uma boa eficiência.

O processo de tratamento ensaiado, a nível de bancada, visou a maximização da remoção de matéria orgânica (quantificada indirectamente pela CQO), de remoção do fósforo (método do ácido ascórbico) e da remoção das partículas em suspensão (quantificada pela turvação).

O estudo de tratabilidade envolveu os seguintes coagulantes sob a forma de solução aquosa: hidróxido de cálcio comercial 50 g/L; sulfato de alumínio puro 100 g/L e tricloreto de ferro puro 100 g/L. O ajuste de pH, quando aplicável, foi efectuado com uma solução de hidróxido de sódio 40 g/L.

Procedeu-se à selecção do melhor coagulante (entre os três testados), atendendo à razão (eficiência de remoção / custo).

#### 4.1.1 Procedimento de jar – test

A metodologia utilizada no processo de coagulação/floculação das águas residuais de indústrias lácteas foi a do jar-test. As amostras, com um volume de 500 ml foram colocadas sobre uma placa de agitação (figura 13) com velocidade do rotor no máximo (400rpm), para que o coagulante quando adicionado seja disperso de forma praticamente instantânea.

Inicialmente a dosagem de coagulante foi constante, fazendo variar o pH, com o objectivo de encontrar a gama óptima de pH's.

Após a adição de coagulante, foi realizada uma agitação rápida, afim de promover a mistura, durante um período de tempo de, aproximadamente, um minuto.

Como a clarificação do efluente é um critério de interesse, após cessar a agitação, fixou-se um tempo para que a sedimentação ocorresse, ao fim do qual é colhida uma amostra de sobrenadante. Posteriormente, estas amostras são analisadas segundo o(s) critério(s) de qualidade mais adequado(s), por exemplo, turbidez residual, cor, fósforo, CQO.

Na figura 13 é representado o equipamento onde foram realizados os ensaios de coagulação/floculação.



**Figura 13** - Equipamento para realização da coagulação – floculação em laboratório

#### 4.1.2 Produtos químicos utilizados

Os produtos químicos utilizados como coagulantes neste trabalho experimental foram:

- Sulfato de alumínio puro, em solução aquosa 100 g/L
- Hidróxido de cálcio comercial, em suspensão aquosa 50 g/L
- Tricloreto de ferro puro, em solução aquosa 100 g/L
- Hidróxido de sódio, em solução aquosa 40 mg/L

### 4.1.3 Material/equipamentos utilizados

O material/equipamentos utilizados neste trabalho experimental foram:

- Medidor de pH de marca WTW com eléctrodo Sentix e respectivo suporte
- Balança electrónica Sartorius
- Agitador magnético Hanna Instruments
- Cronómetro
- Barras magnéticas
- Cápsulas de pesagem
- Provetas de 100 mL e 200 mL
- Frascos de plástico de 50 mL
- Funil
- Pipetas graduadas de vidro, classes A ou AS, de 5, 10, 20 e 50 mL
- Goblés de vidro de 250 mL
- Balões volumétricos de 50 e 100 mL

### 4.1.4 Parâmetros analíticos em estudo

Os parâmetros analíticos em estudo foram a carência química de oxigénio (CQO), fósforo total (PTO) e turvação, tendo sido determinados na água residual antes do tratamento e nos sobrenadantes dos ensaios de coagulação/floculação, recorrendo aos serviços do LAE – Laboratório de Águas e Efluentes do IDIT (O LAE possui acreditação para a determinação do CQO e turvação de acordo com a norma ISO 17025; em relação à análise do PTO, este laboratório não possui acreditação, sendo as amostras enviadas para um laboratório acreditado nesse tipo de análises). Os procedimentos analíticos seguem o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21<sup>a</sup> Edição (CQO - 5220 D; PTO – 4500 PE e Turvação – 2130 B).

#### 4.1.5 Procedimento experimental ensaios de coagulação/floculação

Os ensaios foram executados de acordo com os seguintes procedimentos:

- **Teste com solução de hidróxido de cálcio (50 g/l)**
  - Medir 500 mL da amostra para um goblé;
  - agitar a solução de hidróxido de cálcio, para que esta fique homogeneizada e adicionar um volume definido ao goblé onde se encontra a amostra de efluente;
  - deixar cerca de 30 minutos a solução de hidróxido de cálcio a reagir com o efluente, onde cerca de 1 minuto dessa agitação é feita de forma rápida(400rpm) e 29 minutos de agitação lenta (250rpm), ( a cinética da reacção é lenta);
  - desligar a agitação e esperar 50 minutos;
  - registar o volume de lamas, assim como o pH final;
  - retirar o sobrenadante para frascos de 50 mL e analisá-lo em termos de CQO, PTO e turvação, sem recorrer a qualquer filtração do líquido sobrenadante.
  - repetir o procedimento utilizando outros volumes de coagulante.
- **Teste com solução de sulfato de alumínio (100 g/L)**
  - Medir 500 mL da amostra para um goblé;
  - registar o valor do pH da amostra e, caso necessário, corrigir para a gama entre 7 e 7,5 com uma solução de hidróxido de sódio 40 mg/L;
  - agitar a solução de sulfato de alumínio, para que esta fique homogeneizada e adicionar um volume definido ao goblé onde se encontra a amostra de efluente;
  - após a adição de sulfato de alumínio corrigir o pH da amostra com hidróxido de sódio até que o pH esteja compreendido entre 7 e 7,5;
  - deixar em agitação durante 10 minutos, onde 1 minutos dessa agitação é feita de modo rápido(400rpm) e 9 minutos lentamente(250rpm) (o sulfato de alumínio precipita mais rapidamente que o hidróxido de cálcio uma vez que a cinética de reacção mais rápida);
  - deixar sedimentar durante 50 minutos;
  - registar o volume de lamas, assim como o pH final;

- retirar o sobrenadante para frascos de 50 mL e analisá-lo em termos de CQO, PTO e turvação, sem recorrer a qualquer filtração do líquido sobrenadante;
  - repetir o procedimento utilizando outros volumes de coagulante.
- 
- **Teste com tricloreto de ferro (100 g/L)**
    - Medir 500 mL da amostra para um goblé;
    - registar o valor do pH da amostra e, caso necessário, corrigir para a gama entre 7 e 7,5 com uma solução de hidróxido de sódio 40 mg/L;
    - agitar a solução de tricloreto de ferro, para que esta fique homogeneizada e adicionar um volume definido ao goblé onde se encontra a amostra de efluente;
    - após a adição de tricloreto de ferro corrigir o pH da amostra com a solução de hidróxido de sódio até que o pH esteja compreendido entre 7 e 7,5;
    - deixar em agitação durante 10 minutos, onde 1 minutos dessa agitação é feita de modo rápido(400rpm) e 9 minutos lentamente(250rpm) (o tricloreto de ferro precipita mais rapidamente que o hidróxido de cálcio uma vez que a cinética de reacção mais rápida);
    - deixar sedimentar durante 50 minutos;
    - registar o volume de lamas, assim como o pH final;
    - retirar o sobrenadante para frascos de 50 mL e analisá-lo em termos de CQO, PTO e turvação, sem recorrer a qualquer filtração do líquido sobrenadante;
    - repetir o procedimento utilizando outros volumes de coagulante.

## **4.2 Resultados e discussão dos ensaios de coagulação/floculação**

Na presente secção procede-se à análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios de coagulação/floculação com águas residuais de indústrias lácteas. Estas águas residuais provêm dum tratamento biológico.

### 4.3 Remoção de CQO obtida usando TF, HC e SA como coagulantes

Nesta secção vão ser apresentados os valores da CQO dos sobrenadantes resultantes dos diferentes ensaios de coagulação/floculação.

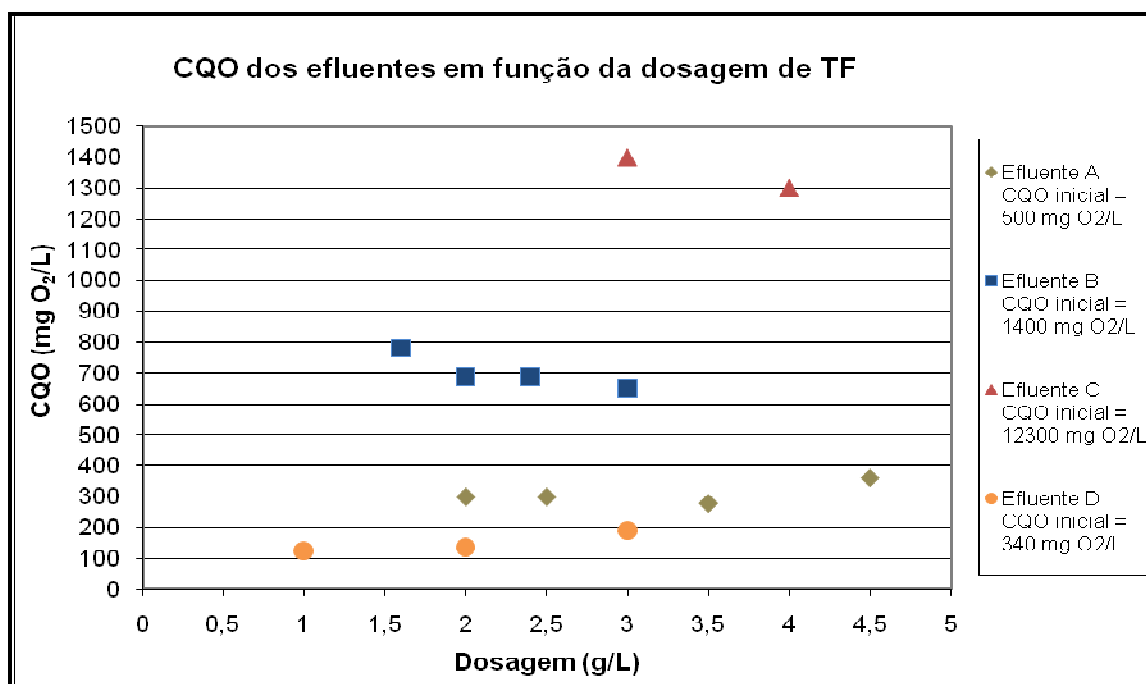
Na tabela 3 apresentam-se os valores da CQO das amostras de efluentes (A, B, C e D) antes de serem submetidos ao tratamento de coagulação/floculação.

**Tabela 3** - Valores da CQO nas diferentes amostras de efluente

Efluente	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)
A	500
B	1400
C	12300
D	340

Como se pode observar na tabela 3, o efluente não apresentou características constantes ao nível de CQO nas quatro recolhas efectuadas, o que tornou mais complexa a sua tratabilidade.

Os melhores valores da CQO obtidos para cada um dos efluentes após adição de diferentes dosagens de coagulantes (tricloreto de ferro, TF, e hidróxido de cálcio, HC) estão apresentados nas figuras 14 e 15, podendo ser consultados no anexo A.



**Figura 14** - Variação da CQO com a dosagem de TF, para os diferentes efluentes (A, B, C e D)

Depois da análise da figura 14, verifica-se que, utilizando o TF como coagulante, e na gama de dosagens estudadas, para o efluente A conseguiu-se um valor de CQO final mínimo de 280 mg O<sub>2</sub>/L com uma dosagem de 3,5 g/L (aumentar a dosagem de coagulante para 4,5 g/L não conduz a melhores resultados). Relativamente ao efluente B a melhor dosagem foi de 3 g/L, obtendo-se uma CQO de 650 mg O<sub>2</sub>/L. Quanto ao efluente C, o menor valor da CQO obtido é de 1300 mg O<sub>2</sub>/L conseguido com uma dosagem de 4 g/L. Por último, no que diz respeito ao efluente D, com uma dosagem de 1 g/L, menor valor ensaiado, obteve-se também o menor valor de CQO, 125 mg O<sub>2</sub>/L. Só o efluente D é que cumpre com o VLE (150 mg O<sub>2</sub>/L), apresentando os restantes efluentes valores superiores

A figura 15 mostra a variação dos melhores resultados relativamente à CQO nos diferentes efluentes quando se utiliza como coagulante o HC e se faz variar a sua dosagem. No que diz respeito ao efluente A com uma dosagem de 1,2 g/L obteve-se uma CQO de 300 mg O<sub>2</sub>/L. Quanto ao efluente B o valor mínimo da CQO conseguido foi de 950 mg O<sub>2</sub>/L para uma dosagem de 4 g/L. No efluente C com uma dosagem de 1,5 g/L consegue-se obter o valor de CQO de 2600 mg O<sub>2</sub>/L. Por último, no efluente D, o valor da CQO mais baixo alcançado, 140 mg O<sub>2</sub>/L, foi conseguido para uma dosagem de 1g/L. Só o efluente D apresenta valores inferiores ao VLE.

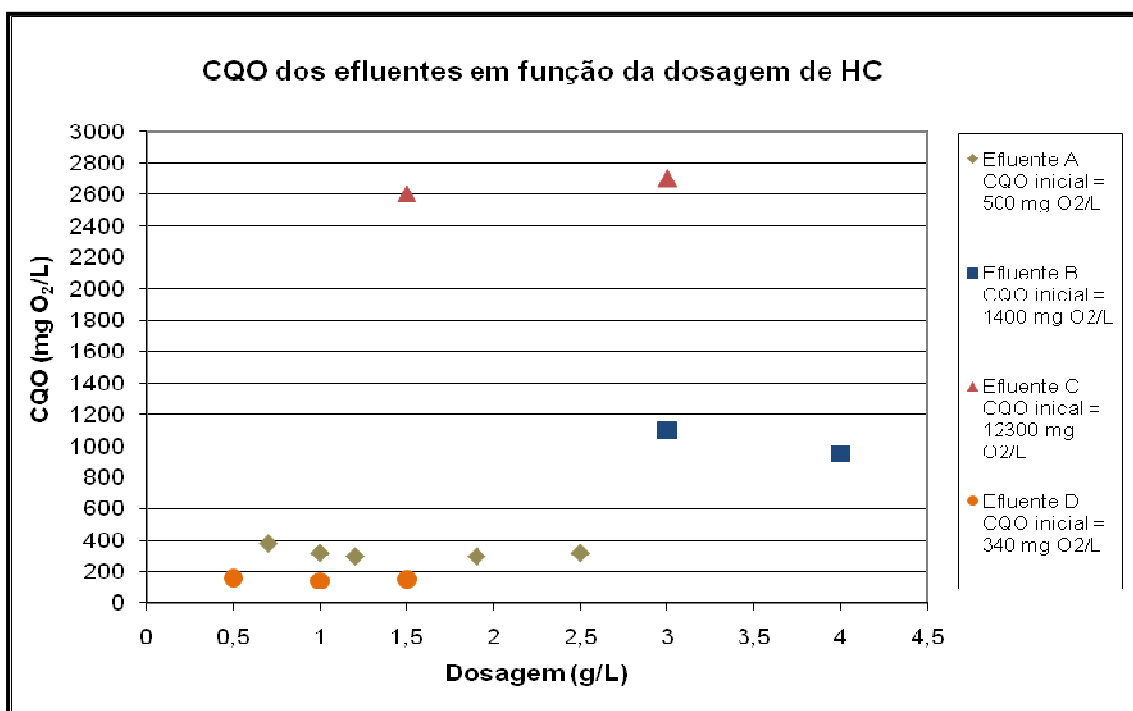


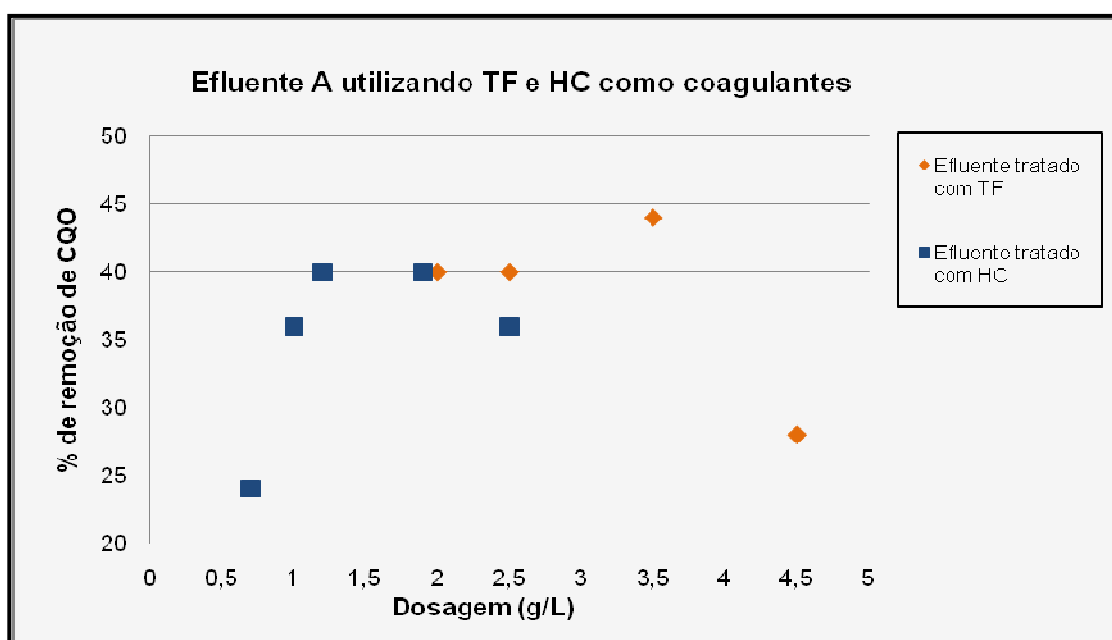
Figura 15 - Variação da CQO com a dosagem de HC, para os diferentes efluentes (A, B, C e D)

Comparando os coagulantes utilizados nos ensaios representados nas figuras 14 e 15, TF e HC respectivamente, o TF foi aquele que conduziu a melhores resultados na redução da CQO.

A grande discrepância de resultados obtidos nos diferentes ensaios dever-se-á, certamente, à grande variabilidade de características das amostras de efluente em estudo (relativamente à CQO este facto poderá ser comprovado pela análise da tabela 3), o que se compreende facilmente por se tratar de um efluente real. Também por isso a gama de dosagens dos dois coagulantes utilizada nos ensaios foi diferente.

➤ **Comparação entre as percentagens de remoção de CQO, utilizando TF, HC e SA como coagulantes**

Nas figuras 16, 17, 18 e 19 é apresentada a percentagem de remoção de CQO para os diferentes efluentes, utilizando como coagulantes o TF e HC, na gama de dosagens ensaiada.



**Figura 16** - Percentagem de remoção de CQO para o efluente A, utilizando TF e HC como coagulantes



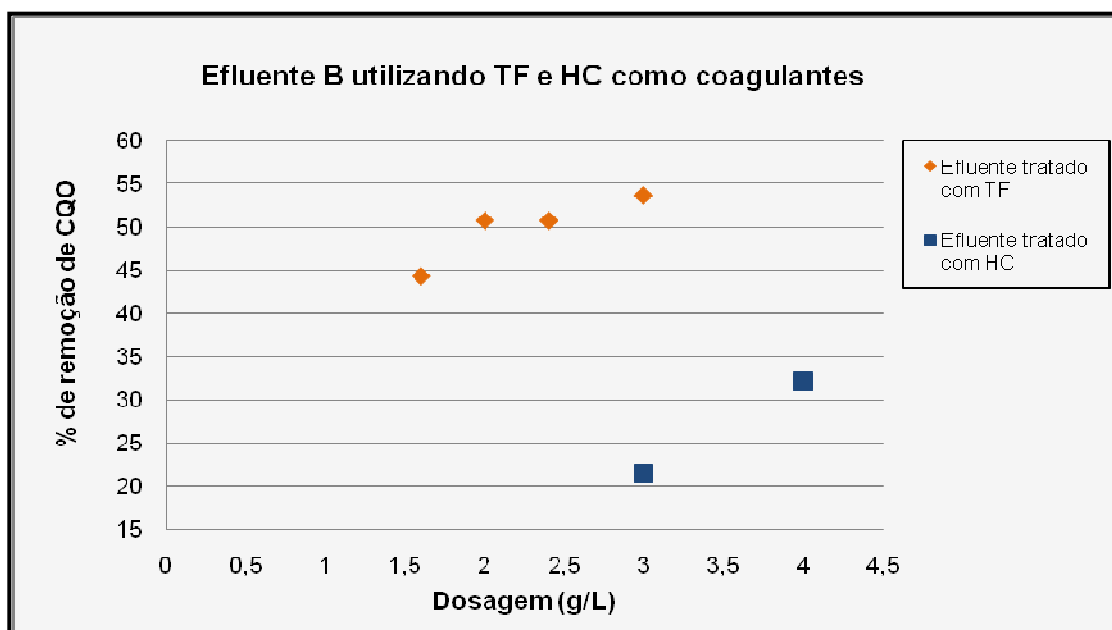


Figura 17 - Percentagem de remoção de CQO para o efluente b, utilizando TF e HC como coagulantes

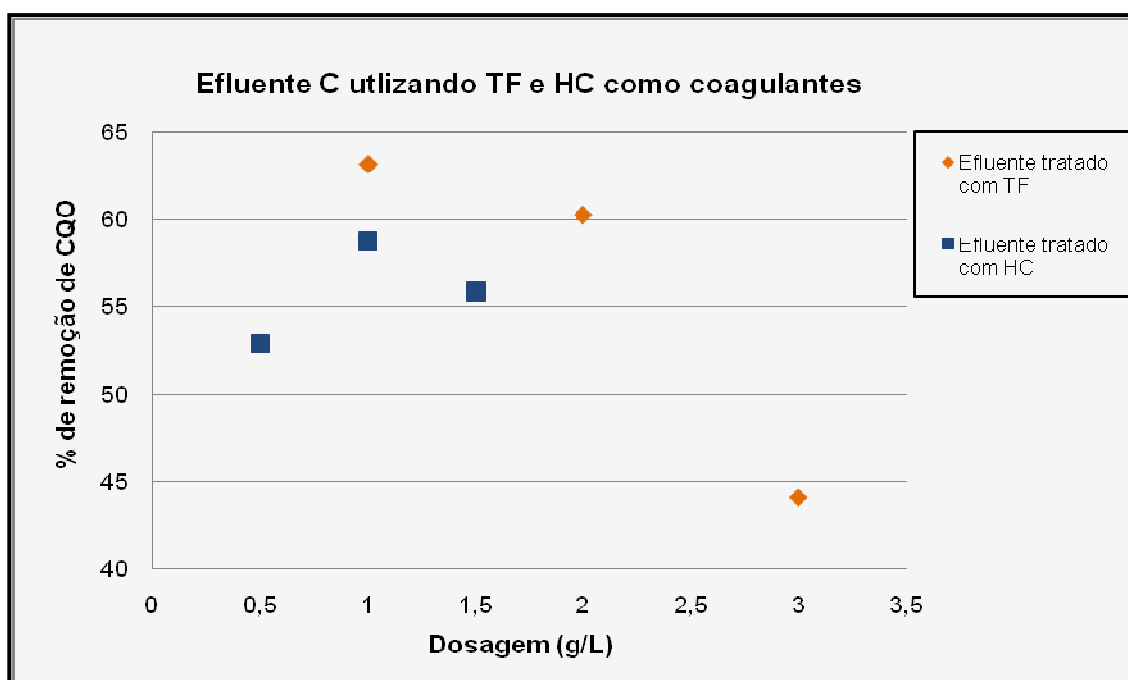
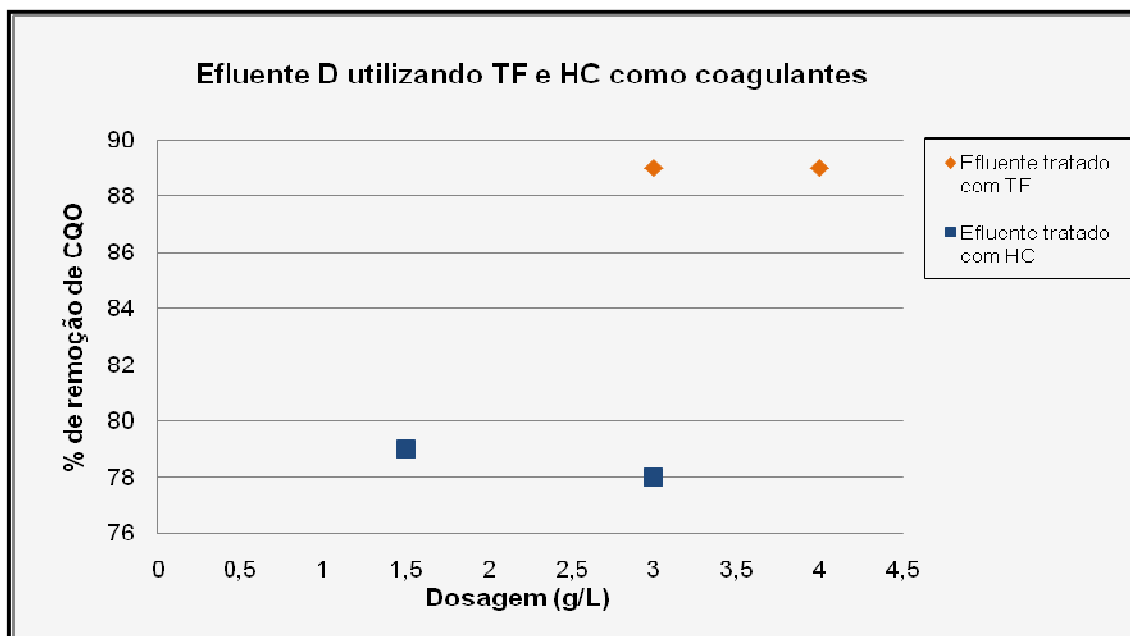


Figura 18 - Percentagem de remoção de CQO para o efluente C, utilizando TF e HC como coagulantes



**Figura 19** - Percentagem de remoção de CQO para o efluente A, utilizando TF e HC como coagulantes

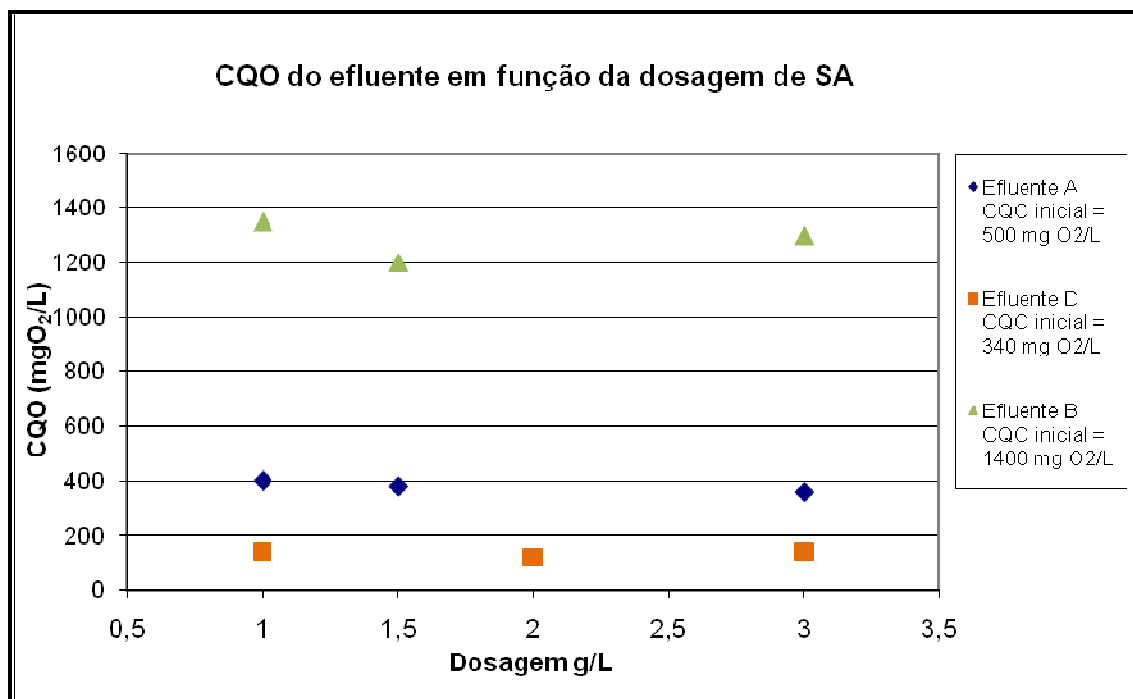
Após análise das figuras 16, 17, 18 e 19 pode-se concluir, que o coagulante que apresentou melhores resultados na remoção de CQO foi o TF, para todas as amostras de efluente ensaiadas.

Também é possível concluir, para as dosagens de coagulantes estudadas, que:

- ✓ no que diz respeito ao efluente A, a maior percentagem de remoção obtida para o TF foi de 44% e para o HC de 40%;
- ✓ quanto ao efluente B, a maior percentagem de remoção alcançada para o TF foi de 53,6%, enquanto que com o HC foi de 32,1%;
- ✓ relativamente ao efluente C, a maior percentagem de remoção obtida foi de 89% usando o TF, enquanto que com o HC foi de 79%;
- ✓ a maior percentagem de remoção para o efluente D foi de TF foi de 63,2%, enquanto que com o HC foi de 58,8%.

O SA foi utilizado como coagulante no estudo do tratamento dos efluentes A e D, de forma mais aprofundada. A razão por ser só empregue nestes efluentes deve-se ao facto das remoções obtidas, para o parâmetro em estudo (CQO), nos restantes efluentes, serem menores do que quando utilizado como coagulantes o TF e HC.

A figura 20 mostra a variação da CQO com a dosagem de coagulante para os efluentes A, B e D, utilizando como coagulante o SA.

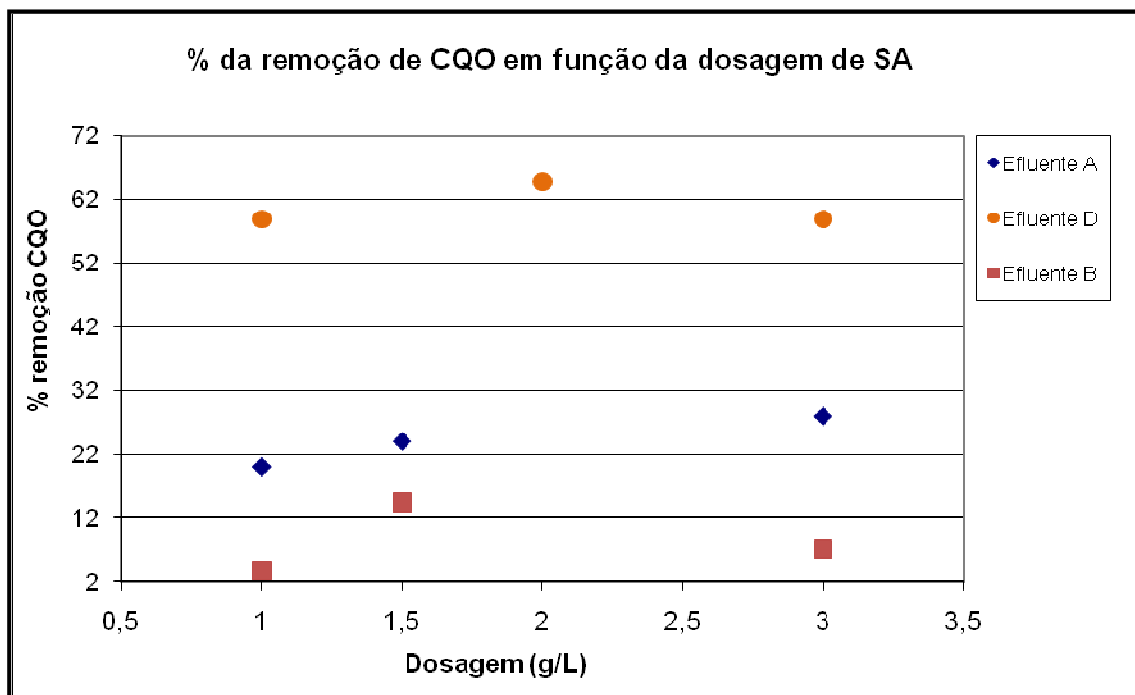


**Figura 20** - Variação da CQO com a dosagem de SA, para os fluentes A , B e D

Relativamente ao efluente A com uma dosagem de 3 g/L obteve-se uma CQO de 360 mg O<sub>2</sub>/L, superior ao VLE. Quanto ao efluente D o valor mínimo da CQO conseguido foi de 120 mg O<sub>2</sub>/L para uma dosagem de 2 g/L. Tanto no efluente B como no efluente C a remoção de CQO foi quase nula, sendo que para o efluente D os valores não estão apresentados na figura 20 pois iriam ficar de difícil interpretação.

Comparando as figuras 14, 15 e 20, verifica-se que o SA apresenta-se como pior coagulante entre os três testados, para as amostras que apresentam CQO elevado enquanto que com amostras cujos valores de CQO são baixos apresenta uma maior eficácia que os restantes coagulantes.

Na figura 21 é apresentada a percentagem de remoção da CQO conseguida para os efluentes A, B e D, em função da dosagem de SA. Para o efluente C, como as remoções eram tão baixas não foram ilustradas na figura pois iria ficar de difícil percepção.



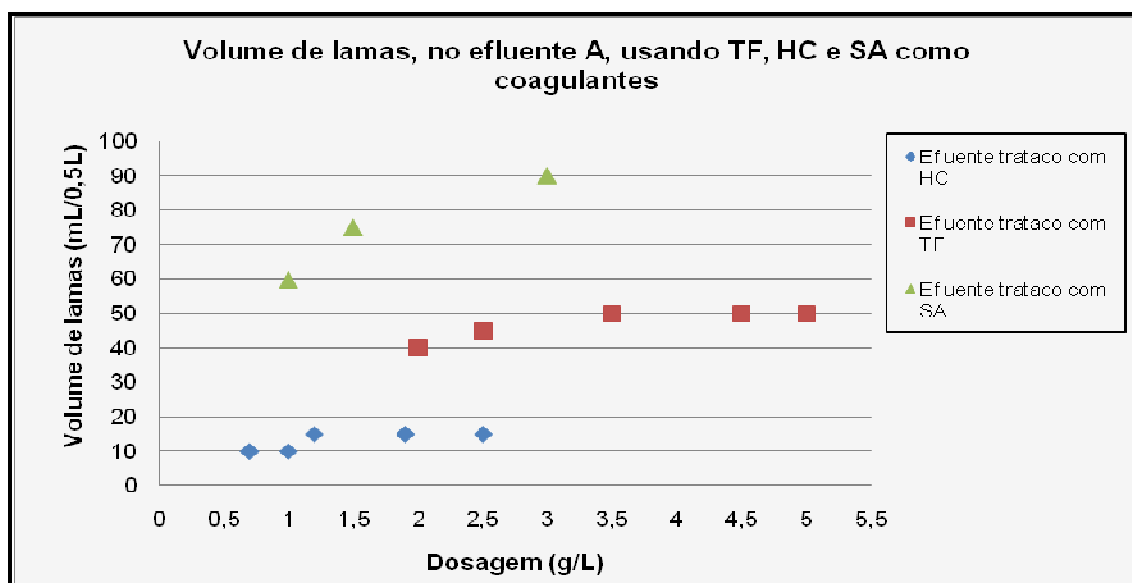
**Figura 21** - Variação da % de remoção de CQO com a dosagem de SA, para os efluentes A e D.

A maior percentagem de remoção para o efluente A foi de 28%, no efluente B foi de 14,3% e para o efluente D foi de 64,7%, utilizando SA como coagulante. Para o efluente D, comparando as remoções de CQO obtidas quando se utiliza TF e HC, observa-se que o SA conduz a uma percentagem de remoção da CQO superior à obtida com estes coagulantes, visto este efluente apresentar um valor de CQO mais baixo (tabela 3).

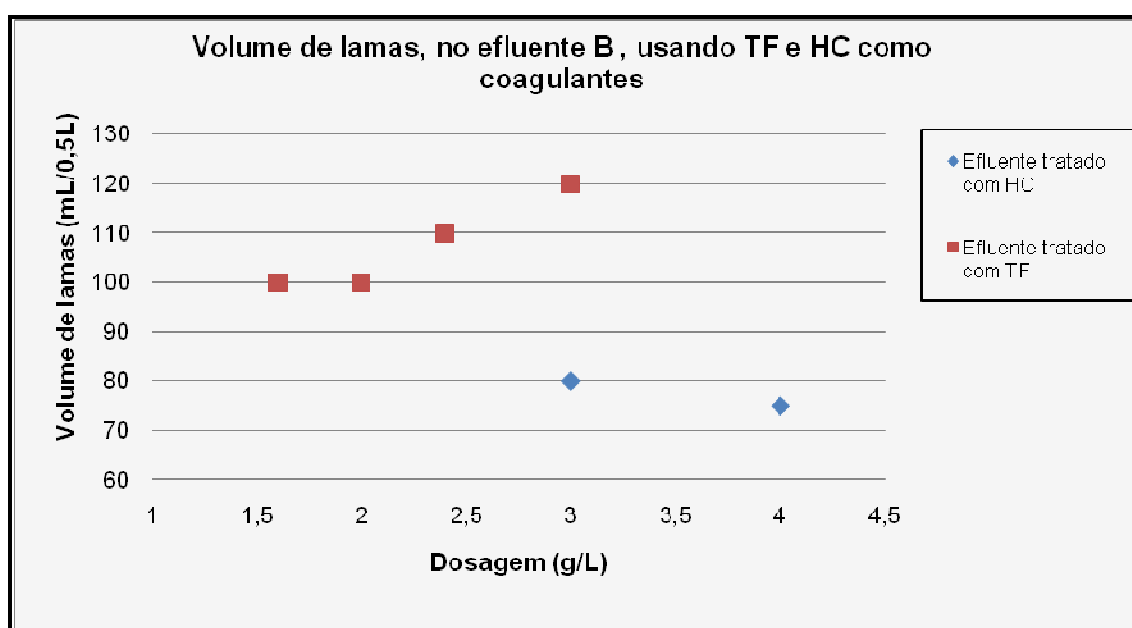
Nos restantes efluentes (A, B e C) o coagulante que conduziu a maiores remoções foi o TF seguido pelo HC.

#### ➤ **Comparação do volume de lamas obtido utilizando TF, HC e SA como coagulantes**

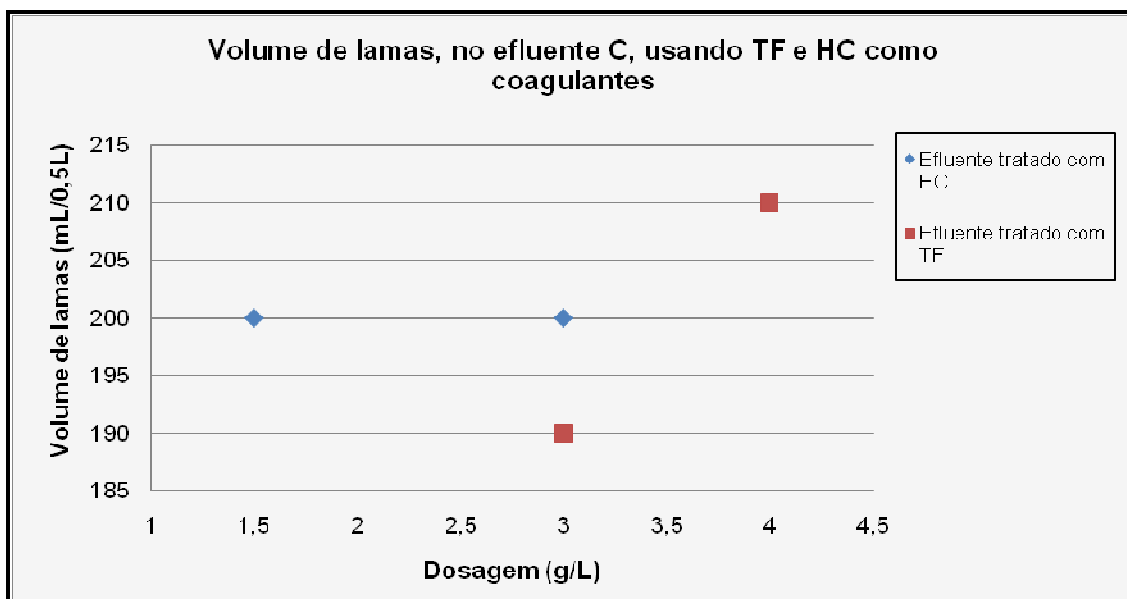
Nas figuras 22, 23, 24 e 25 é apresentado o volume de lamas em função da dosagem de TF, HC e SA.



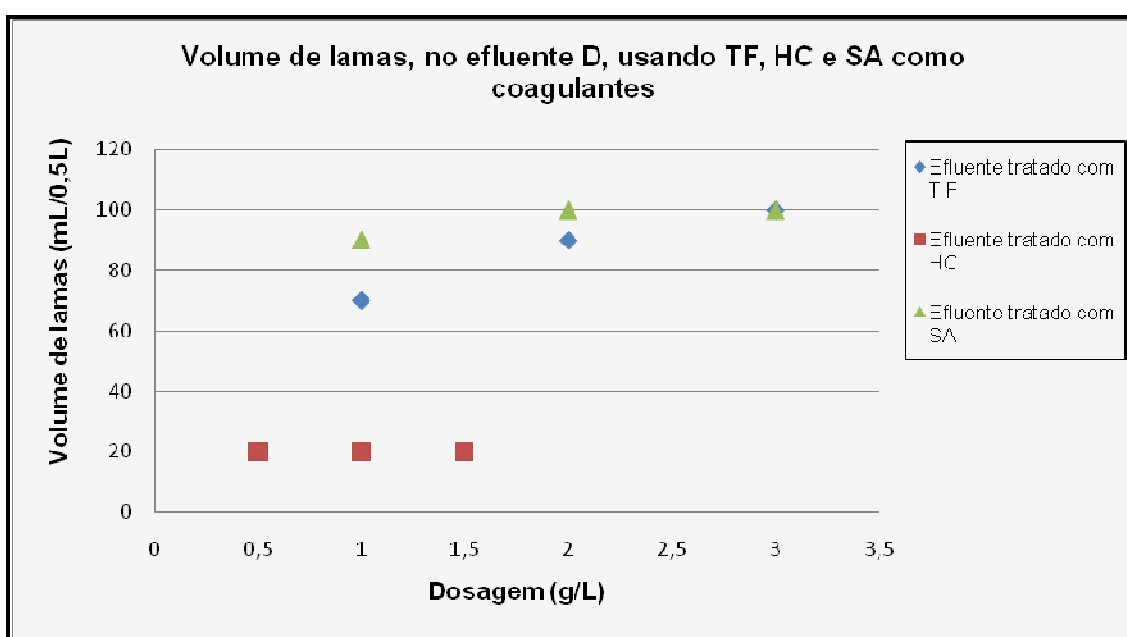
**Figura 22** - Volume de lamas quando utilizados como coagulantes TF,HC e SA, no efluente A



**Figura 23** - Volume de lamas quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente B.



**Figura 24** - Volume de lamas obtido quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente C.



**Figura 25** - Volume de lamas obtido quando utilizados como coagulantes TF, HC e SA, no efluente D.

Para as maiores remoções de CQO, obtidas pelas diferentes dosagens de coagulantes, pode concluir-se, pela análise das figuras 22, 23, 24 e 25, que o HC apresentou menor volume de lamas, seguido do TF e por último o SA, para um período de sedimentação de 50 minutos.

#### 4.4 Remoção de fósforo total obtida usando TF, HC e SA como coagulantes

Nesta secção vão ser apresentados os valores do fósforo total dos sobrenadantes resultantes dos diferentes ensaios de coagulação/floculação.

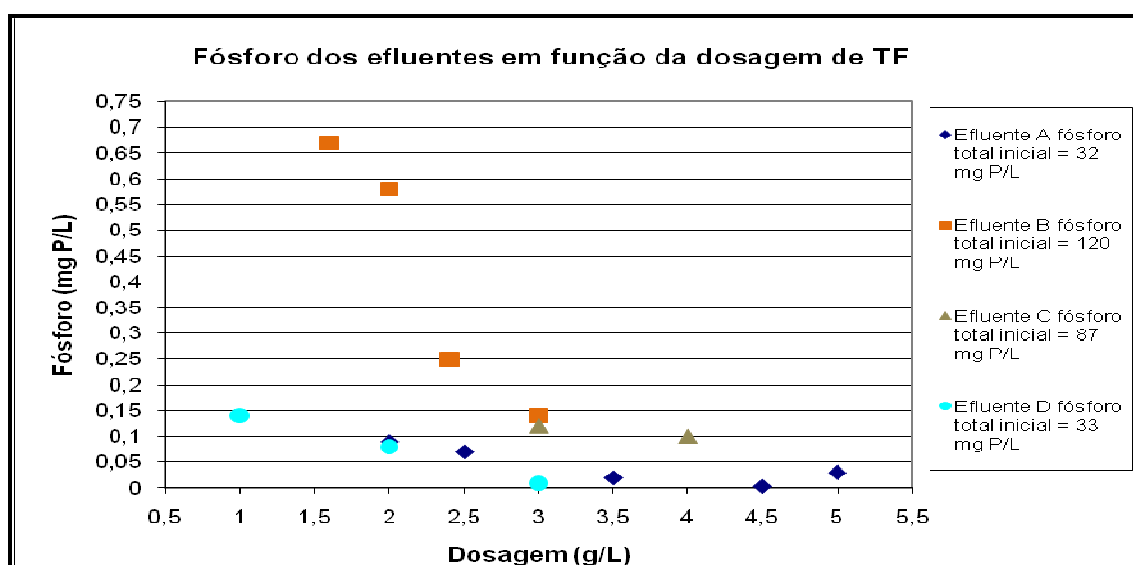
Na tabela 5 apresentam-se os valores do fósforo total das amostras de efluentes (A, B, C e D) antes de serem submetidos ao tratamento de coagulação/floculação.

**Tabela 4** - Variação do fósforo total nos diferentes efluentes

Efluente	Fósforo total (mg P/L)
A	32
B	120
C	87
D	33

Como se pode observar na tabela 5 o efluente ao longo das recolhas efectuadas não apresentou características constantes ao nível de fósforo total, variando de recolha para recolha, o que tornou mais complexa a sua tratabilidade.

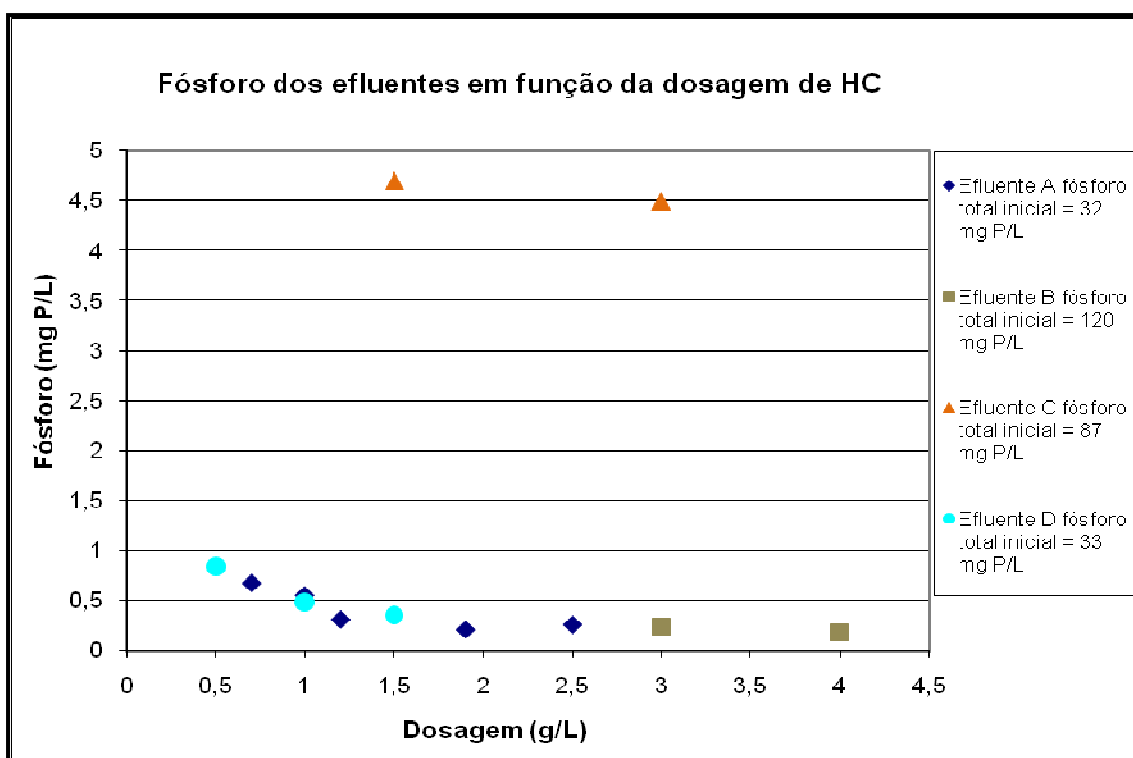
Os melhores valores de fósforo total alcançados para cada um dos efluentes após adição de diferentes dosagens de coagulantes (tricloreto de ferro, TF, e hidróxido de cálcio, HC) estão apresentados nas figuras 26 e 27, podendo ser consultados no anexoB.



**Figura 26** - Variação do teor em fósforo total com a dosagem de TF, para os diferentes efluentes (A, B, C e D)

Depois da análise da figura 26, verifica-se que, utilizando o TF como coagulante, e na gama de dosagens estudadas, para o efluente A conseguiu-se um valor de fósforo total final mínimo de 0,003 mg P/L com uma dosagem de 4,5 g/L. Relativamente ao efluente B a melhor dosagem foi de 3 g/L, obtendo-se um valor de fósforo total de 0,14 mg P/L. Quanto ao efluente C, o menor valor de fósforo total obtido é de 0,10 mg P/L conseguido com uma dosagem de 4 g/L. Por último, no que diz respeito ao efluente D, com uma dosagem de 3 g/L, obteve-se o menor valor de fósforo total, 0,01 mg P/L. Em relação a este parâmetro (fósforo total) todos os efluentes respeitam o VLE (10 mg P/L).

A figura 27 mostra os melhores resultados obtidos para o fósforo total nos diferentes efluentes quando se utiliza como coagulante o HC e se faz variar a sua dosagem. No que diz respeito ao efluente A com uma dosagem de 1,9 g/L obteve-se um valor mínimo de fósforo total de 0,21 mg P/L. Quanto ao efluente B o valor mínimo de fósforo total conseguido foi de 0,18 mg P/L para uma dosagem de 4 g/L. No efluente C com uma dosagem de 3 g/L consegue-se obter o valor de fósforo total de 4,5 mg P/L. Por último, no efluente D, o valor de fósforo total mais baixo alcançado, 0,35 mg P/L, foi conseguido para uma dosagem de 1,5 g/L. Em relação a este parâmetro (fósforo total) todos os efluentes respeitam o VLE (10 mg P/L).



**Figura 27** - Variação do teor em fósforo total com a dosagem de HC, para os diferentes efluentes (A, B, C e D).

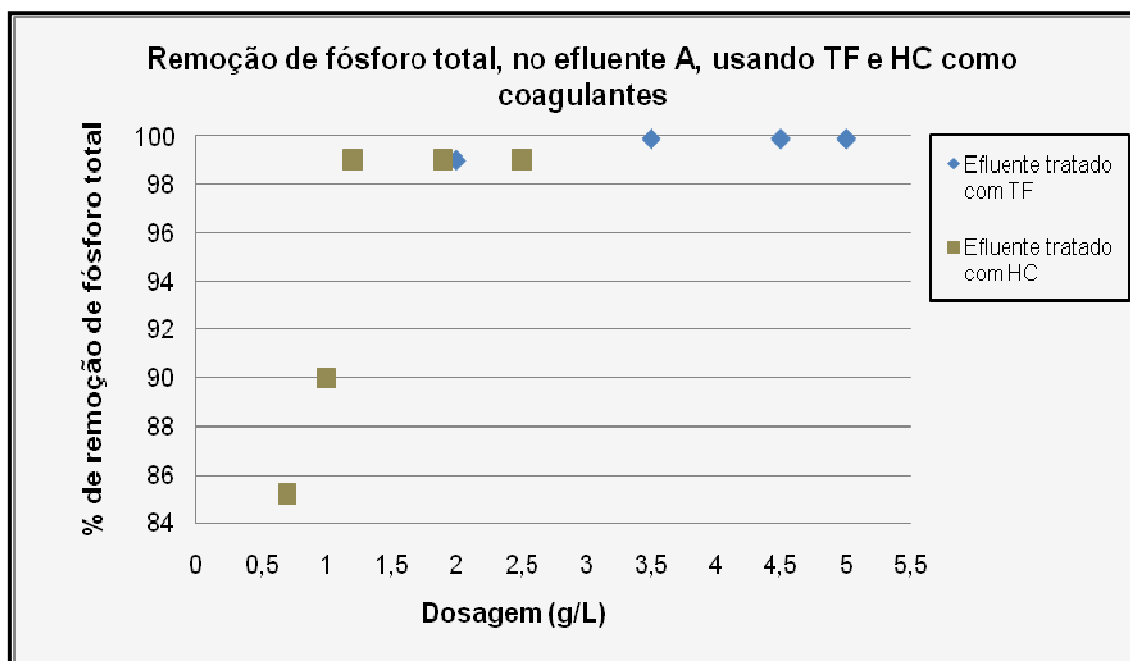


Comparando os coagulantes utilizados nos ensaios representados nas figuras 26 e 27, TF e HC respectivamente, o TF foi aquele que conduziu a melhores resultados na redução de fósforo total.

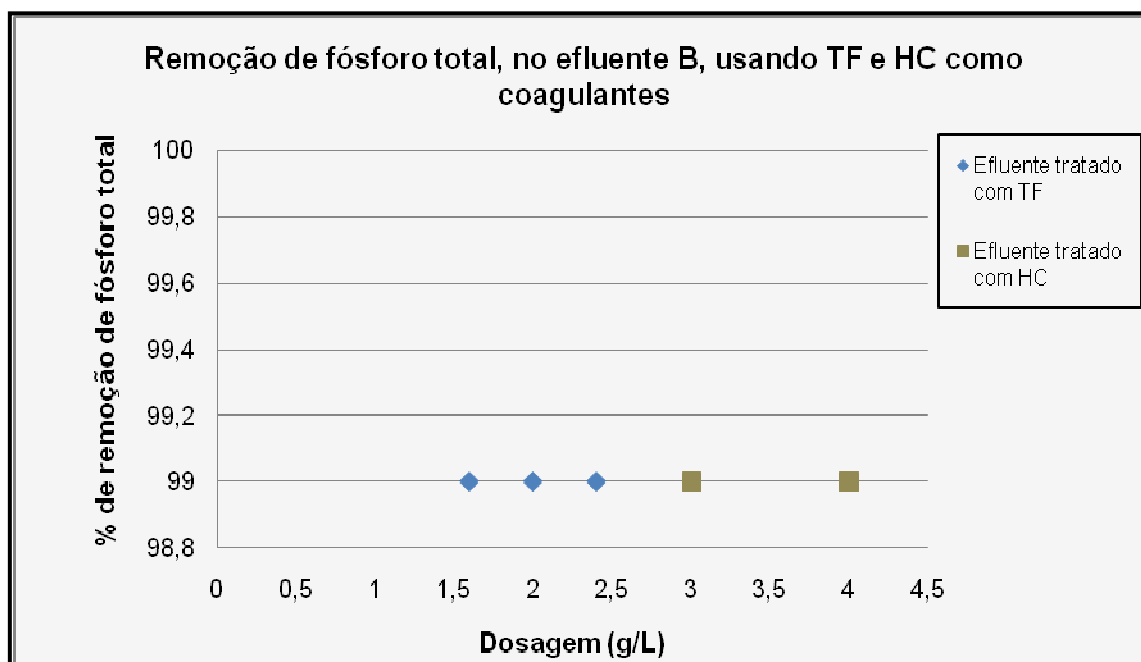
A grande discrepância de resultados obtidos nos diferentes ensaios dever-se-á, certamente, à grande variabilidade de características das amostras de efluente em estudo (relativamente ao fósforo total este facto poderá ser comprovado pela análise da tabela 4), o que se compreende facilmente por se tratar de um efluente real. Também por isso a gama de dosagens dos dois coagulantes utilizada nos ensaios foi diferente.

➤ **Comparação entre as percentagens de remoção de fósforo total, utilizando TF, HC e SA como coagulantes**

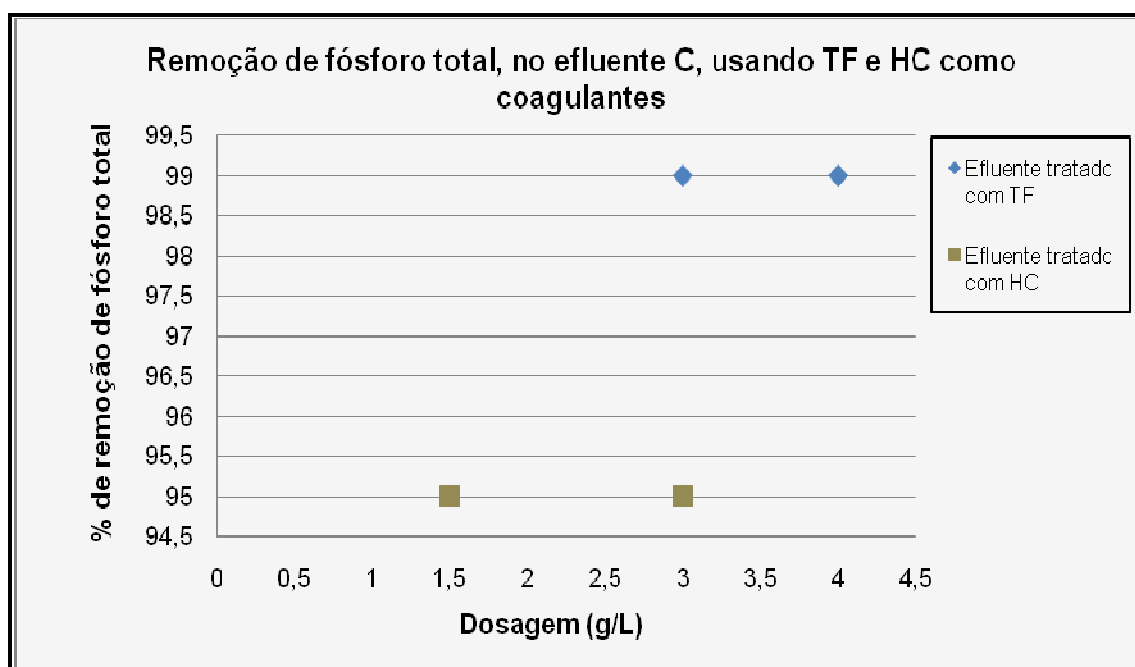
Nas figuras 28, 29, 30 e 31 é apresentada a percentagem de remoção de fósforo total nos diferentes efluentes, utilizando como coagulantes TF e HC, na gama de dosagens ensaiada.



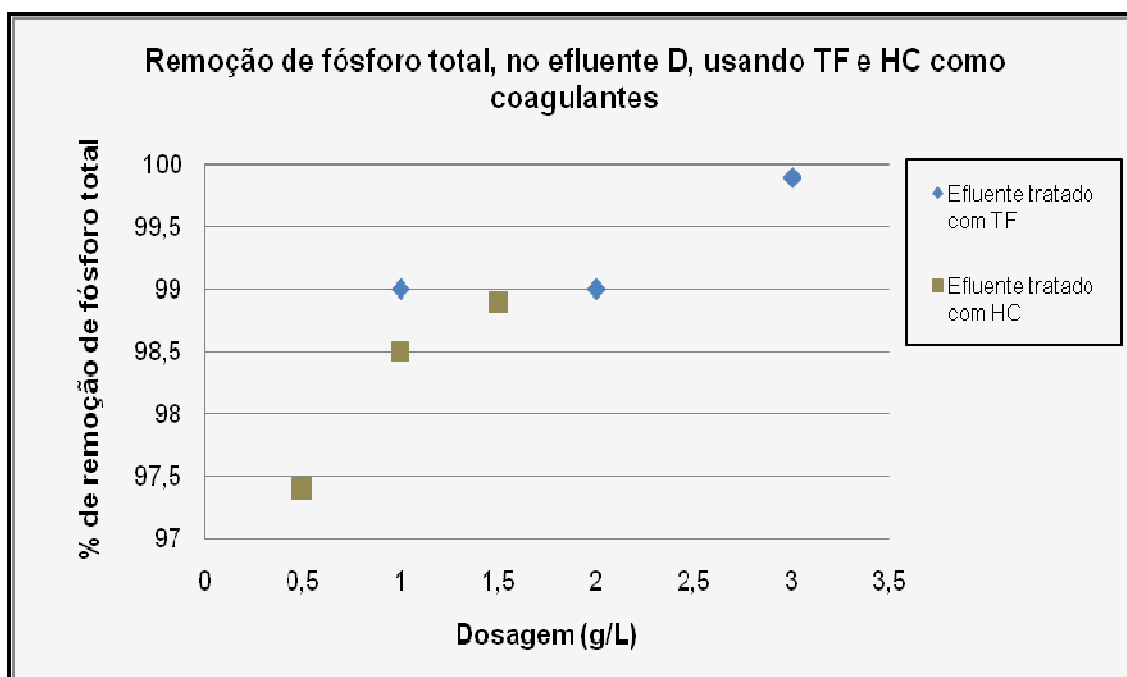
**Figura 28** - Percentagem de remoção de fósforo total no efluente A quando utilizados como coagulantes TF e HC



**Figura 29** - Percentagem da remoção de fósforo total no efluente B quando utilizados como coagulantes TF e HC



**Figura 30** - Percentagem da remoção de fósforo total no efluente C quando utilizados como coagulantes TF e HC.



**Figura 31** - Percentagem da remoção de fósforo total no efluente D quando utilizados como coagulantes TF e HC.

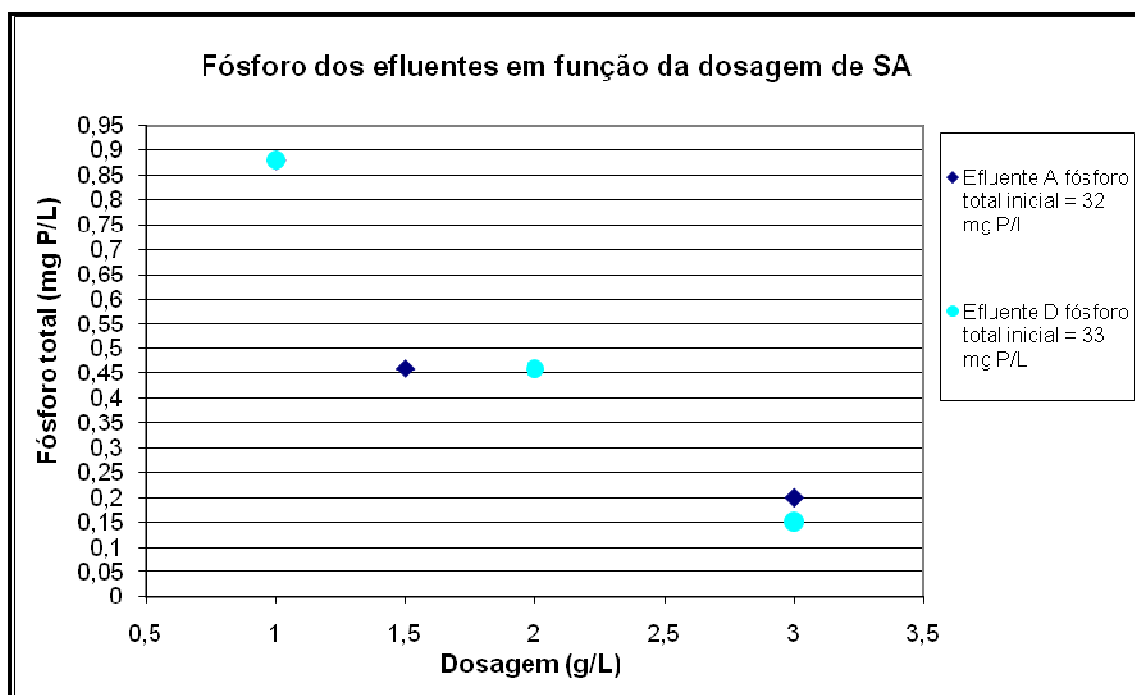
Após análise das figuras 28, 29, 30 e 31 pode-se concluir, que o coagulante que apresentou melhores resultados na remoção de fósforo total foi o TF, para todas as amostras de efluente ensaiadas.

Também é possível concluir, para as dosagens de coagulantes estudadas, que:

- ✓ no que diz respeito ao efluente A, a maior percentagem de remoção obtida para o TF foi de 99,9% e para o HC de 99%;
- ✓ quanto ao efluente B, a maior percentagem de remoção alcançada para o TF foi de 99%, a mesma alcançada pelo HC;
- ✓ relativamente ao efluente C, a maior percentagem de remoção obtida foi de 99% usando o TF, enquanto que com o HC foi de 95%;
- ✓ a maior percentagem de remoção para o efluente D foi de TF foi de 99,9%, enquanto que com o HC foi de 98,8%.

O SA foi utilizado como coagulante no estudo do tratamento dos efluentes A e D. A razão por ser só empregue nestes efluentes deve-se ao facto das remoções obtidas, para o parâmetro em estudo (fósforo total), nos restantes efluentes, serem menores do que quando utilizado como coagulantes o TF e HC.

A figura 32 mostra a variação de fósforo total com a dosagem de coagulante para os efluentes A e D, utilizando como coagulante o SA.

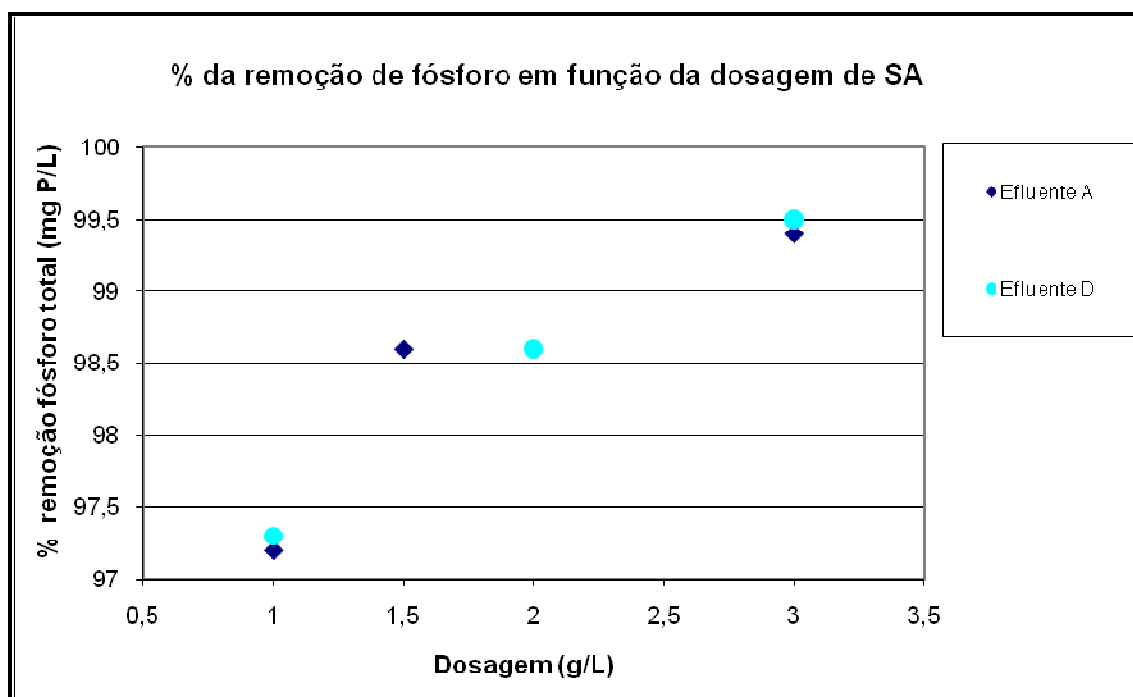


**Figura 32** - Variação do fósforo total com a dosagem de SA, para os efluente A e D

Relativamente ao efluente A com uma dosagem de 3 g/L obteve-se um valor de fósforo total de 0,2 mg P/L. Quanto ao efluente D o valor mínimo de fósforo total conseguido foi de 0,15 mg P/L para uma dosagem de 3 g/L. Em relação a este parâmetro (fósforo total) todos os efluentes respeitam o VLE (10 mg P/L).

Comparando as figuras 26, 27 e 32, verifica-se que o SA apresenta-se como pior coagulante em relação ao TF e melhor coagulante em relação HC, para as amostras que apresentam fósforo total baixo enquanto que com amostras cujos valores de fósforo total são elevados apresenta uma menor eficácia que os restantes coagulantes.

Na figura 33 é apresentada a percentagem de remoção de fósforo total conseguida para os efluentes A e D, em função da dosagem de SA.



**Figura 33** - Variação da % de remoção de fósforo total com a dosagem de HC, para os efluentes A e D

A maior percentagem de remoção para o efluente A foi de 99,4% e para o efluente D foi de 99,5%, utilizando SA como coagulante. Para os efluentes A e D, comparando as remoções de fósforo total obtidas quando se utiliza TF e HC, observa-se que o SA conduz a uma percentagem de remoção de fósforo total superior à obtida com HC e inferior à obtida com TF, visto estes efluentes apresentarem um valor de fósforo total mais baixo (tabela 4).

Nos restantes efluentes (B e C) o coagulante que conduziu a maiores remoções foi o TF seguido pelo HC.

#### 4.5 Remoção da turvação obtida usando TF, HC e SA como coagulantes

Nesta secção vão ser apresentados os valores da turvação dos sobrenadantes resultantes dos diferentes ensaios de coagulação/floculação.

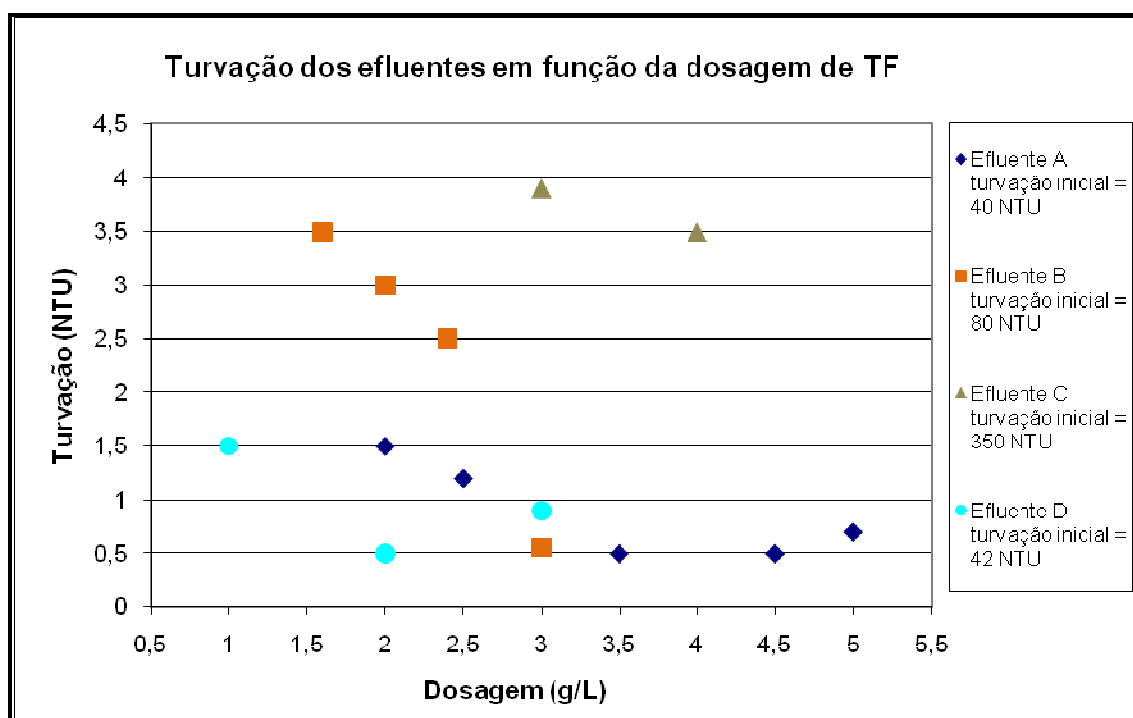
Na tabela 5 apresentam-se os valores da turvação das amostras de efluentes (A, B, C e D) antes de serem submetidos ao tratamento de coagulação/floculação.

**Tabela 5** - Variação da turvação nos diferentes efluentes

Efluente	Turvação (NTU)
A	40
B	80
C	350
D	42

Como se pode observar na tabela 5, o efluente não apresentou características constantes ao nível da turvação nas quatro recolhas efectuadas, o que tornou mais complexa a sua tratabilidade.

Os melhores valores da turvação obtidos para cada um dos efluentes após adição de diferentes dosagens de coagulantes (triclóreto de ferro, TF, e hidróxido de cálcio, HC) estão apresentados nas figuras 34 e 35, podendo ser consultados no anexo C.

**Figura 34** - Variação da turvação com a dosagem de TF, para os diferentes efluentes (A, B, C e D)

Depois da análise da figura 34, verifica-se que, utilizando o TF como coagulante, e na gama de dosagens estudadas, para o efluente A conseguiu-se um valor de turvação final mínimo de 0,5 NTU com uma dosagem de 4,5 g/L. Relativamente ao efluente B a melhor dosagem foi de 3 g/L, obtendo-se um valor de turvação de 0,55 NTU. Quanto ao efluente C, o menor valor da turvação obtido é de 3,5 NTU conseguido com uma

dosagem de 4 g/L. Por último, no que diz respeito ao efluente D, com uma dosagem de 2 g/L, menor valor ensaiado, 0,5 NTU.

A figura 35 mostra os melhores valores da turvação nos diferentes efluentes quando se utiliza como coagulante o HC e se faz variar a sua dosagem. No que diz respeito ao efluente A com uma dosagem de 1,9 g/L obteve-se um valor de turvação mínimo de 2,4 NTU. Quanto ao efluente B o valor mínimo de turvação conseguido foi de 1,5 NTU para uma dosagem de 4 g/L. No efluente C não existiu qualquer tipo de redução do valor de turvação no líquido tratado. Por último, no efluente D, o valor de turvação mais baixo alcançado, 1,5 NTU, foi conseguido para uma dosagem de 1,5 g/L.

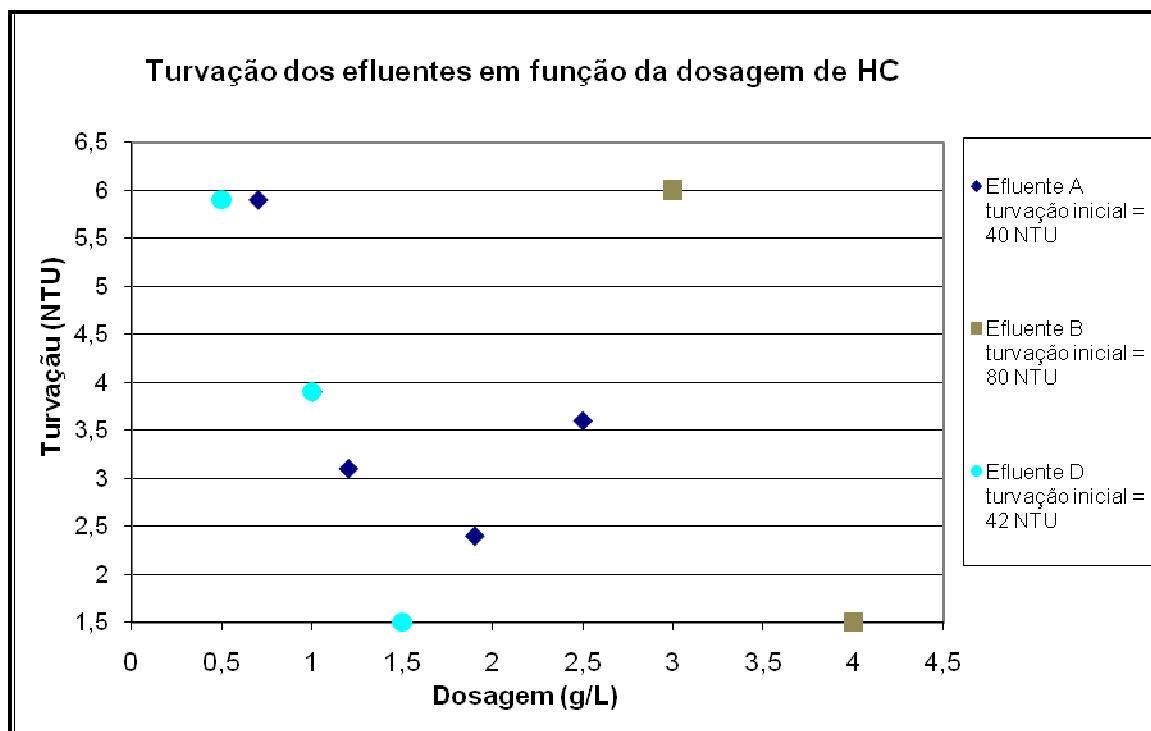


Figura 35 - Variação da turvação com a dosagem de HC, para diferentes efluentes

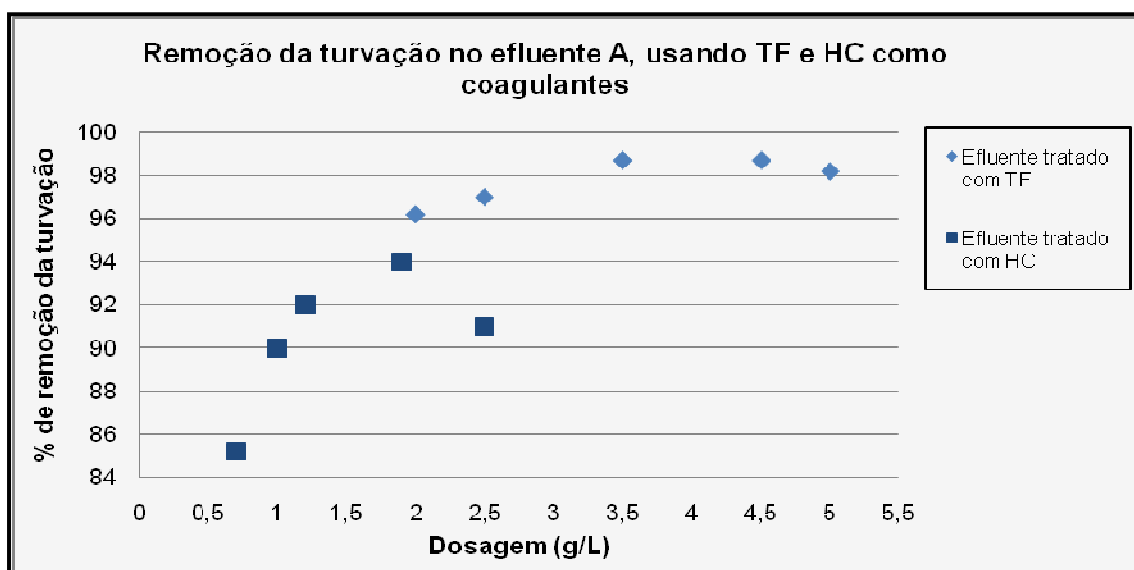
**Nota:** O efluente C apresentava uma turvação de 350 NTU. Com o uso do HC como coagulante, a turvação não variou mantendo-se nos 350 NTU, daí não estar representado o valor deste parâmetro na figura 39, uma vez que iria ficar de difícil percepção a análise dos restantes valores.

Comparando os coagulantes utilizados nos ensaios representados nas figuras 34 e 35, TF e HC respectivamente, o TF foi aquele que conduziu a melhores resultados na redução da turvação.

A grande discrepância de resultados obtidos nos diferentes ensaios dever-se-á, certamente, à grande variabilidade de características das amostras de efluente em estudo (relativamente à turvação este facto poderá ser comprovado pela análise da tabela 5), o que se compreende facilmente por se tratar de um efluente real. Também por isso a gama de dosagens dos dois coagulantes utilizada nos ensaios foi diferente.

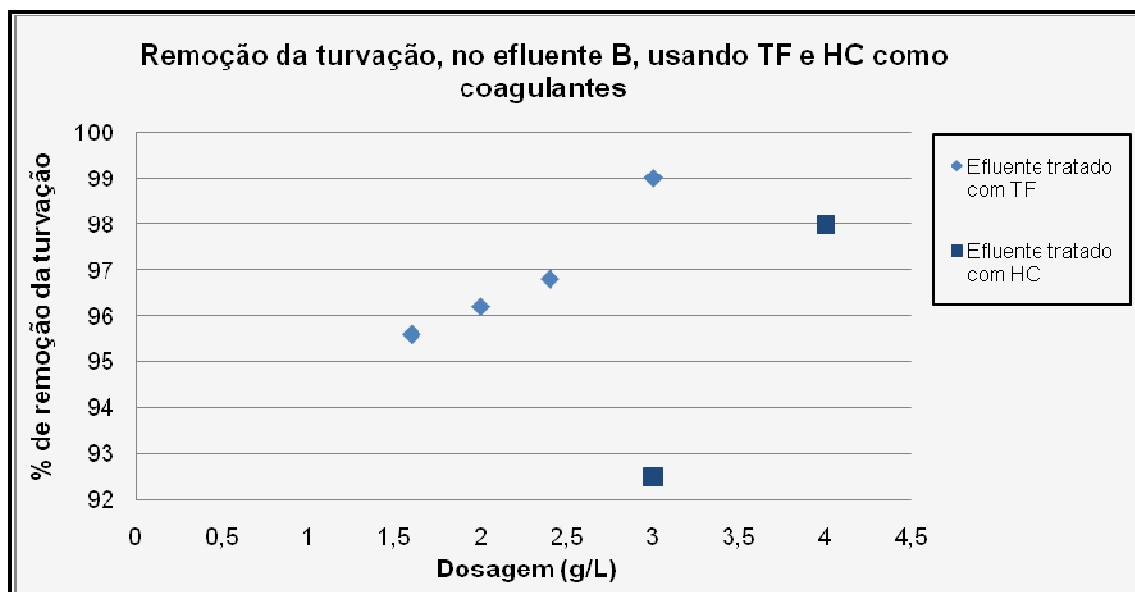
➤ **Comparação entre as percentagens de remoção de turvação, utilizando TF, HC e SA como coagulantes**

Nas figuras 36, 37, 38, 39 é representada a percentagem de remoção de turvação nos diferentes efluentes, utilizando como coagulantes o TF e HC, dentro de uma determinada gama de dosagens.

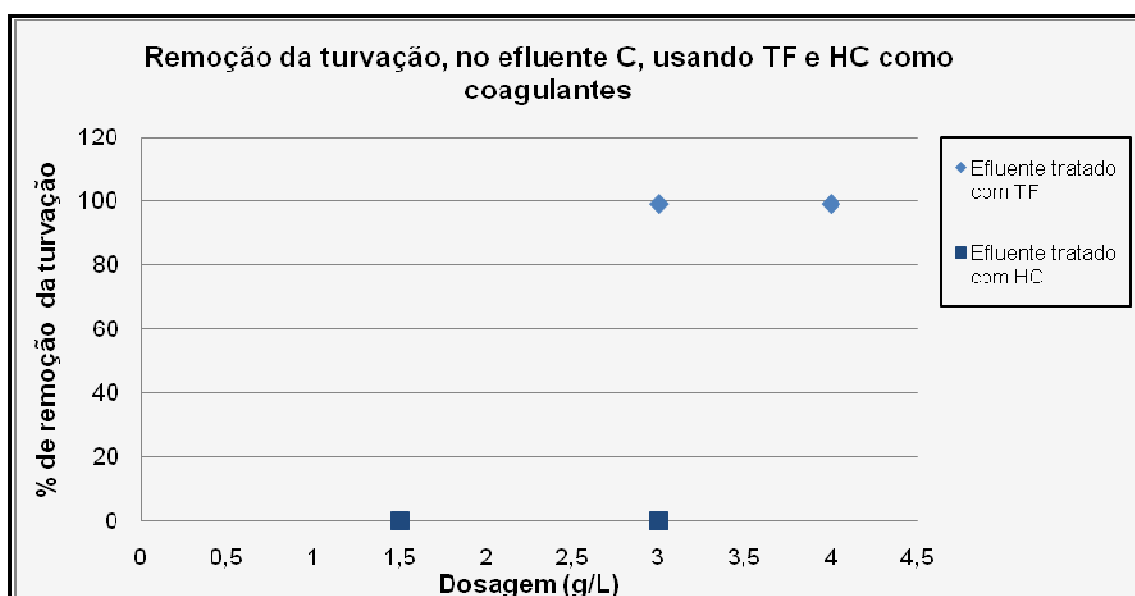


**Figura 36** - Percentagem da remoção da turvação quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente A

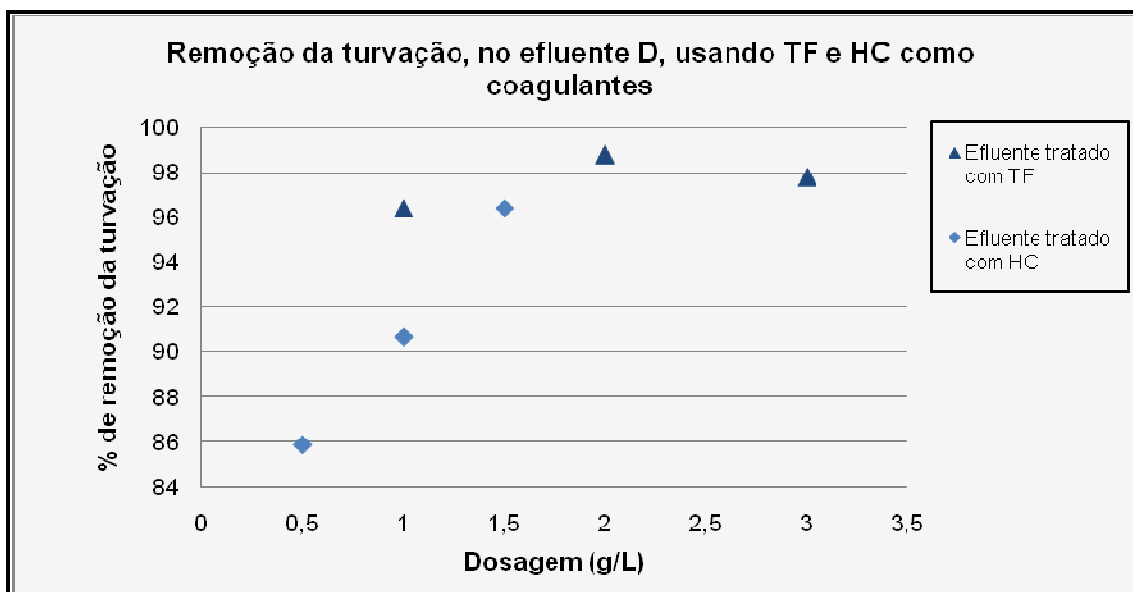




**Figura 37** - Percentagem da remoção da turvação quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente B.



**Figura 38** - Percentagem da remoção da turvação quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente C.



**Figura 39** - Percentagem da remoção de turvação quando utilizados como coagulantes TF e HC, no efluente D

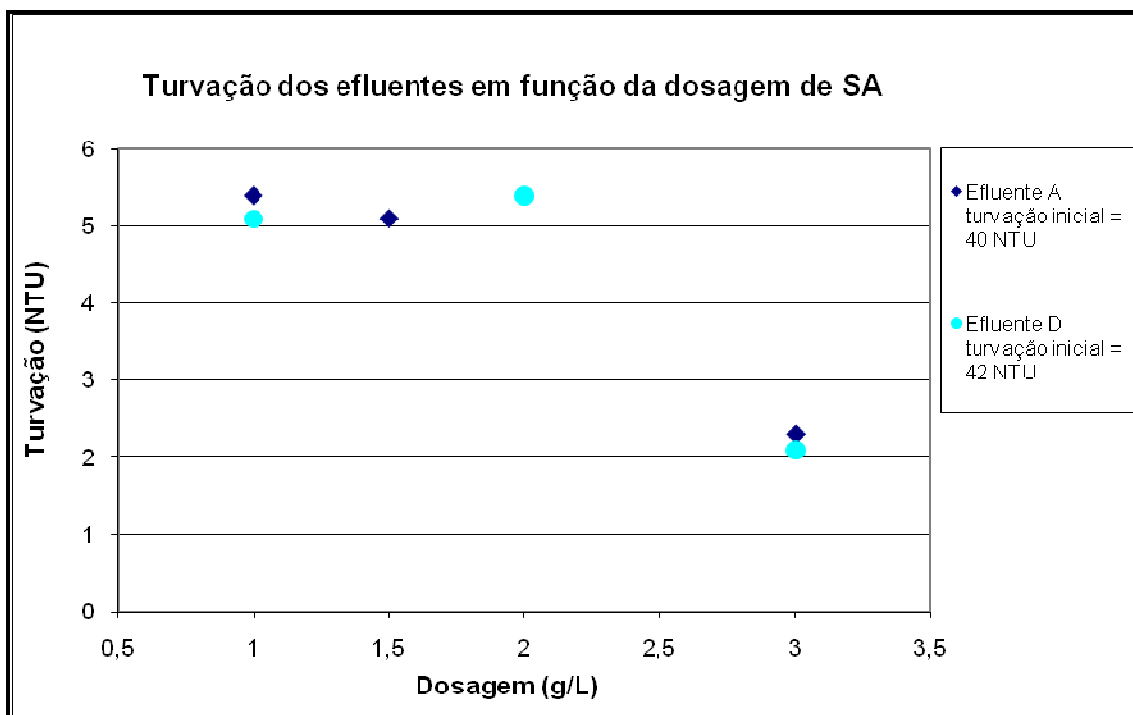
Após análise das figuras 36, 37, 38 e 39 pode-se concluir, que o coagulante que apresentou melhores resultados na remoção da turvação foi o TF, para todas as amostras de efluente ensaiadas.

Também é possível concluir, para as dosagens de coagulantes estudadas, que:

- ✓ no que diz respeito ao efluente A, a maior percentagem de remoção obtida para o TF foi de 98,7% e para o HC de 94%;
- ✓ quanto ao efluente B, a maior percentagem de remoção alcançada para o TF foi de 99%, enquanto que com o HC foi de 98%;
- ✓ relativamente ao efluente C, a maior percentagem de remoção obtida foi de 99% usando o TF, enquanto que com o HC foi de 0%;
- ✓ a maior percentagem de remoção para o efluente D foi de TF foi de 98,8%, enquanto que com o HC foi de 96,4%.

O SA foi utilizado como coagulante no estudo do tratamento dos efluentes A e D. A razão por ser só empregue nestes efluentes deve-se ao facto das remoções obtidas, para o parâmetro em estudo (turvação), nos restantes efluentes, serem menores do que quando utilizado como coagulantes o TF e HC.

A figura 40 mostra a variação da turvação com a dosagem de coagulante para os efluentes A e D, utilizando como coagulante o SA.

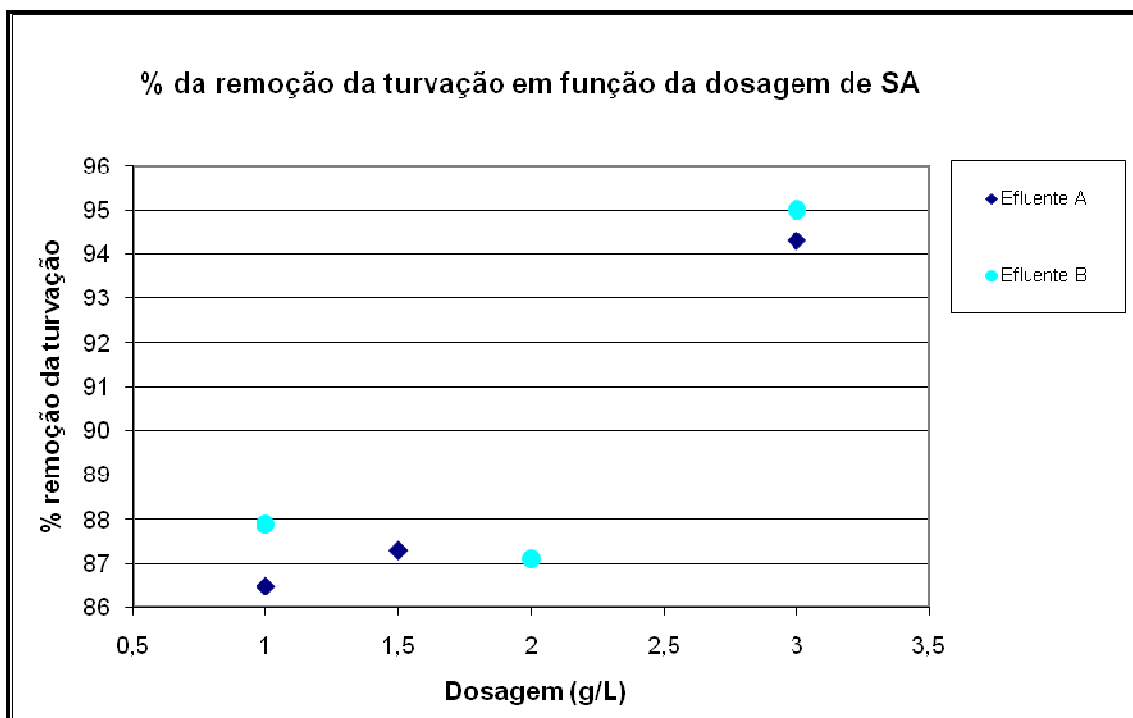


**Figura 40** - Variação da turvação com a dosagem de SA, para os efluentes A e D

Relativamente ao efluente A com uma dosagem de 3 g/L obteve-se um valor de turvação de 2,3 NTU. Quanto ao efluente D o valor mínimo de turvação conseguido foi de 2,1 NTU para uma dosagem de 3 g/L.

Comparando as figuras 34, 35 e 40, verifica-se que o SA apresenta-se como pior coagulante entre os três testados.

Na figura 41 é apresentada a percentagem de remoção da turvação conseguida para os efluentes A e D, em função da dosagem de SA.



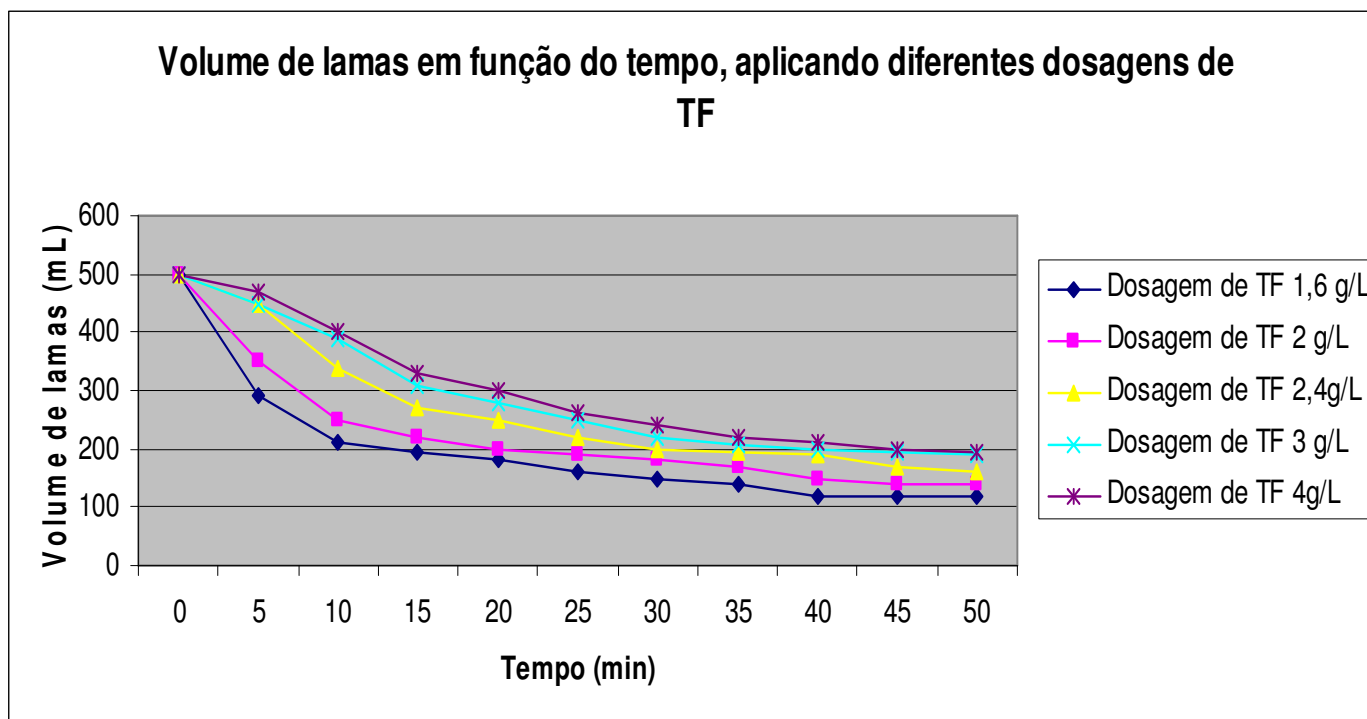
**Figura 41** - Variação da % de remoção da turvação com a dosagem de HC, para os efluentes A e D.

A maior percentagem de remoção para o efluente A foi de 94,3% e para o efluente D foi de 95%, utilizando SA como coagulante. Para o efluente D, comparando as remoções de CQO obtidas quando se utiliza TF e HC, observa-se que o SA conduz a uma percentagem de remoção da CQO inferior à obtida com estes coagulantes.

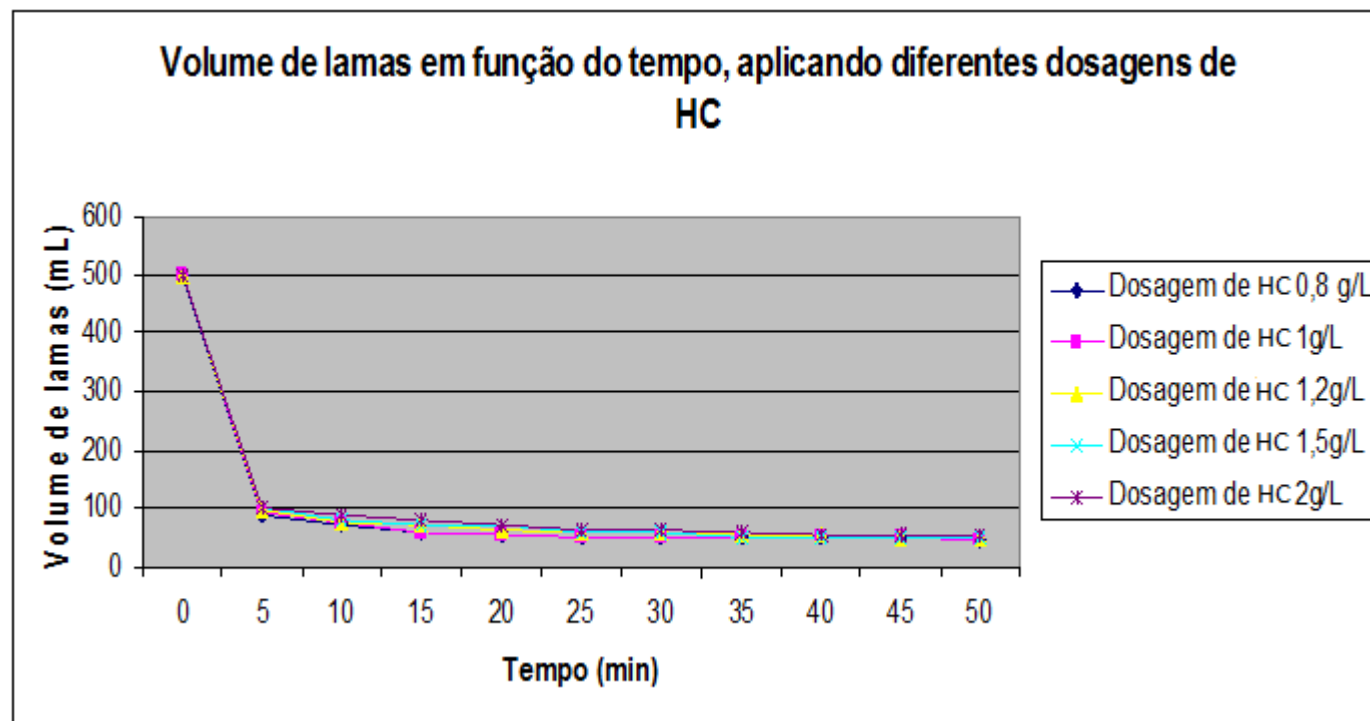
Nos efluentes (A, B, C e D) o coagulante que conduziu a maiores remoções foi o TF seguido pelo HC e por último o SA.

#### 4.6 Volume de lamas ao longo do tempo, com aplicação de diferentes dosagens de TF e HC

As figuras 42 e 43 representam o volume de lamas em função do tempo de sedimentação, com variação da dosagem de coagulante. Só foram estudados o TF e HC, pois são os coagulantes que se apresentam com maiores eficiências de remoção, em relação aos parâmetros pré definidos.



**Figura 42** - Variação do volume de lamas em função do tempo e dosagem de TF

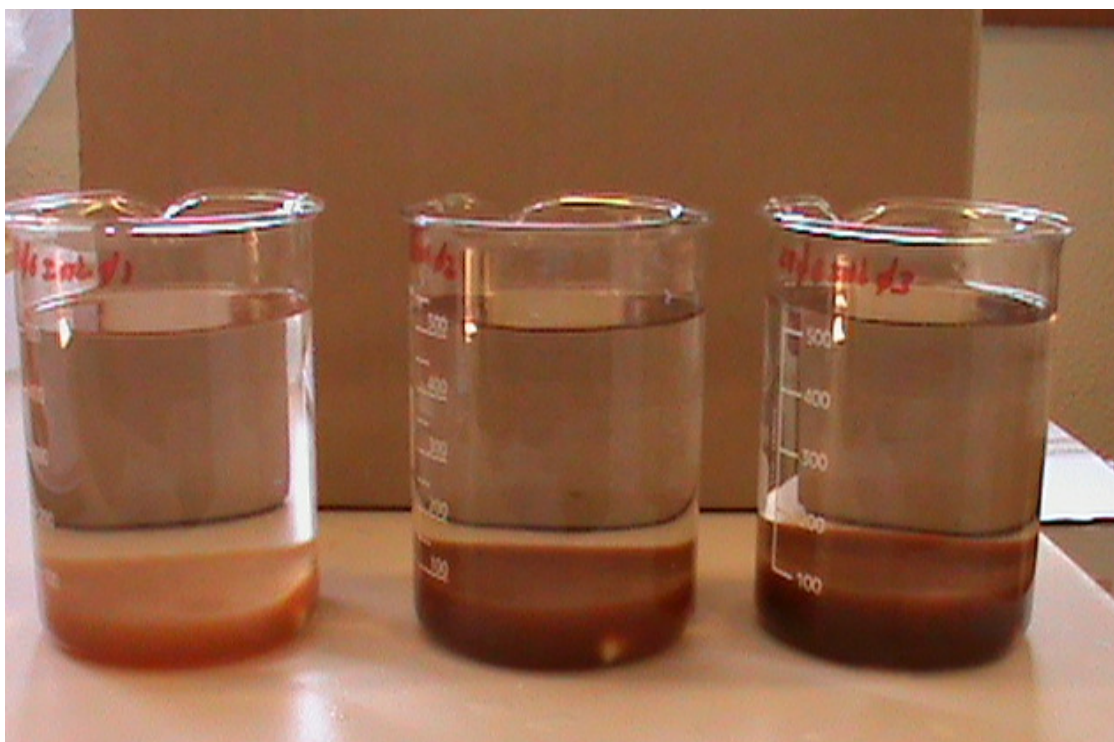


**Figura 43** - Variação do volume de lamas em função do tempo e dosagem de HC

Como é observável nas figuras 42 e 43, quanto maior o tempo de sedimentação menor será o volume de lamas, assim como quanto menor a dosagem de coagulante menor será o volume de lamas ao fim de um determinado tempo de sedimentação. Neste caso, e partindo de um volume de amostra inicial de 500mL, o HC é o coagulante que gera menor volume de lamas e não é muito afectado pela variação da dosagem enquanto que, quando utilizado TF, o volume de lamas varia significativamente com a maior ou menor quantidades deste.

Como observação geral dos dois coagulantes o HC apresenta um volume de lamas inferior ao TF ao final de um determinado tempo definido, em que as lamas produzidas, quando utilizado o HC, sedimentam mais rapidamente do que quando utilizado o TF.

Na figura 44 é ilustrado o efluente tratado com diferentes dosagens de coagulante após sedimentação, onde essas dosagens aumentam da esquerda para a direita. Pode-se também observar-se que a clarificação do efluente também aumenta da esquerda para a direita e que o volume de lamas obtido segue a mesma tendência.



**Figura 44** – Efluente tratado com diferentes dosagens de coagulante após sedimentação

## **5 Ensaios com carvão activado**

Neste capítulo irão ser descritos os testes de adsorção realizados com o efluente pré-tratado no sentido de avaliar a eficiência do carvão activado Aquasorb 2000 no tratamento de polimento de efluentes de indústrias lácteas, removendo compostos que não foram eliminados nos tratamentos realizados a montante, e também apresentados os respectivos resultados e sua discussão.

Serão também descritos ensaios de adsorção que foram realizados utilizando o azul-de-metileno como adsorvato, com o objectivo de comparar e esclarecer resultados. Apresentam-se também os resultados dessas isotérmicas realizadas com este composto modelo e o tratamento matemático dos referidos resultados experimentais.

### **5.1 Testes de adsorção utilizando o efluente pré-tratado**

Utilizou-se o CAG Aquasorb 2000 para avaliar a eficiência de remoção da CQO, por adsorção em efluentes de indústrias lácteas submetidas a um tratamento físico-químico (coagulação/floculação), concretamente o efluente designado por D que, apesar de apresentar um valor da CQO ligeiramente inferior ao VLE, era o único efluente passível de prosseguir com este estudo.

Os testes de adsorção foram realizados sobre as amostras pré-tratadas com os coagulantes HC e SA e cujos resultados respeitantes às respectivas eficiências de remoção da CQO foram apresentados no capítulo 4. Relativamente à amostra pré-tratada com TF, esta não foi sujeita a ensaios de adsorção devido à possibilidade de interferências dos cloretos.

#### **5.1.1 Procedimento experimental - ensaios de adsorção com o efluente pré-tratado**

Em cada ensaio, a massa de adsorvente utilizada foi de 0,5; 1,5 e 2,5 g e o volume de adsorvato foi de 200 mL, tendo-se fixado um tempo de contacto de três horas, durante o qual se manteve a mistura em agitação. No final deste tempo pré-estabelecido avaliou-se a CQO no líquido. Estes ensaios foram realizados em batch.



### 5.1.2 Resultados obtidos nos ensaios de adsorção com o efluente pré-tratado

As figuras 45 e 46 mostram a remoção de CQO, conseguida pela adsorção com CAG, podendo os valores experimentais serem consultados no anexo D.

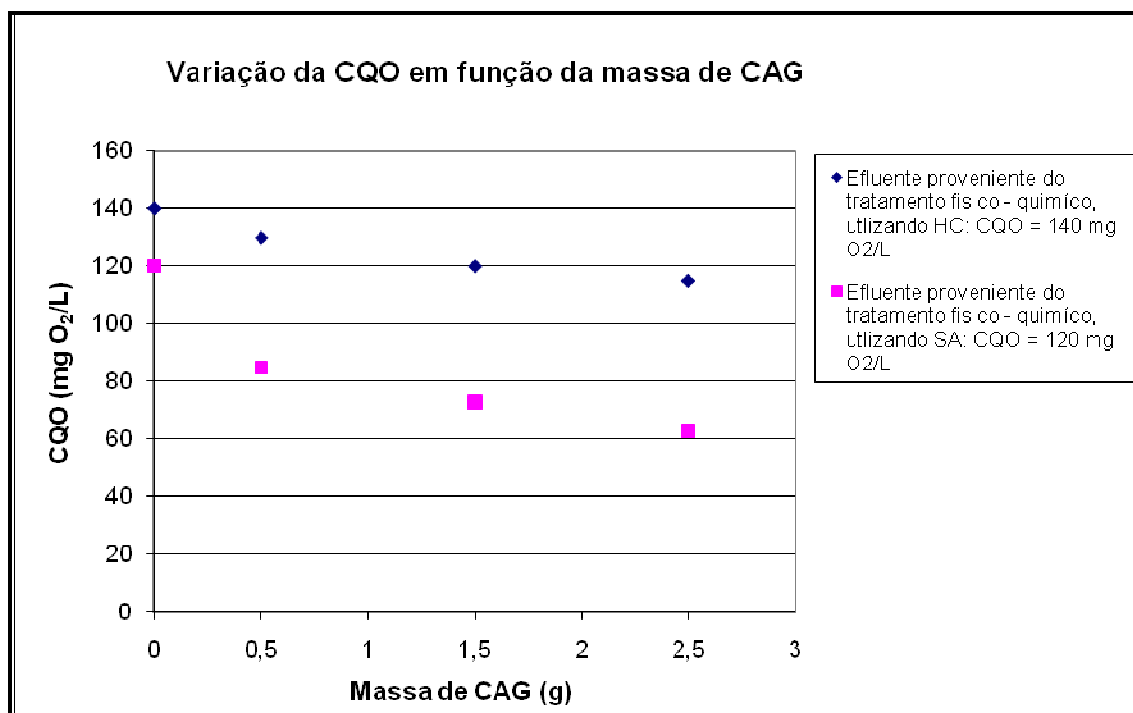
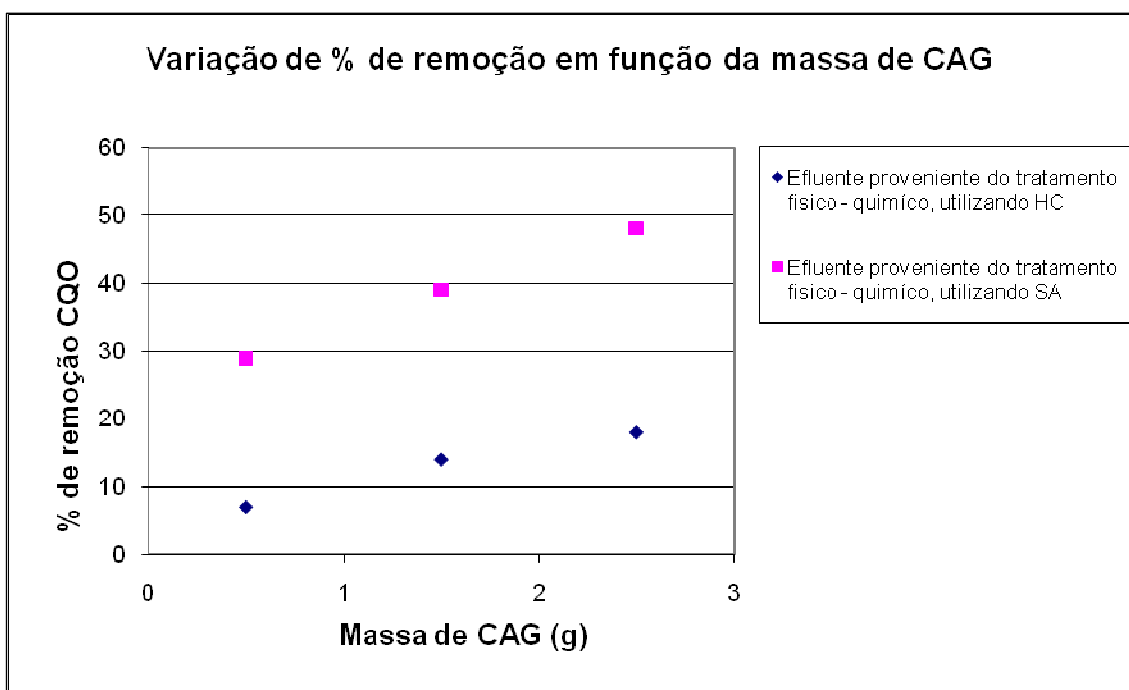


Figura 45 - Variação da CQO com a dosagem de CAG

Da análise da figura 45 pode-se concluir que tanto para o efluente pré-tratado com HC como para o efluente pré-tratado com SA a maior remoção de CQO foi conseguida para o valor mais elevado de massas de CAG utilizada (12,5 g/L), sendo o melhor resultado obtido para o efluente pré-tratado com SA.

Para o efluente pré-tratado com HC, conseguiu-se alcançar o valor para a CQO de 115 mg O<sub>2</sub>/L; no que diz respeito ao efluente pré-tratado com SA, para a mesma dosagem de CAG, o valor de CQO final foi de 63 mg O<sub>2</sub>/L. Esta informação não permite ainda concluir quanto à eficiência do coagulante, uma vez que também se parte de efluentes com características diferentes no que diz respeito a este parâmetro.

Como se pode observar na figura 45, quando utilizado como coagulante SA, no tratamento físico – químico, consegue-se uma remoção de CQO mais elevada do que quando utilizado o HC, para as mesmas massas de CAG. O pH pode ter sido um interferente na remoção de CQO por adsorção com CAG dos líquidos tratados com HC; pelo facto deste ser elevado (11,90) pode ter conduzido a uma interferência na actuação do CAG.



**Figura 46** - Variação de % de remoção de CQO com a dosagem de CAG

A remoção máxima de CQO para o efluente tratado com SA foi de 48%, para uma quantidade de adsorvente de 12,5 g/L. Para o efluente tratado com HC a remoção máxima de CQO foi de 18%, para a mesma quantidade de adsorvente utilizada, como é observável na figura 46.

## 5.2 Ensaios de adsorção realizados com azul-de-metileno

Nos ensaios de adsorção cada isotérmica foi realizada fazendo variar a massa de CAG mantendo, além da temperatura, todos os outros parâmetros constantes, com o objectivo de obter a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente utilizada, ou seja a sua capacidade de adsorção,  $q_e$ .

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times \text{volume de adsorvato}}{\text{massa de adsorvente}} \quad [6]$$

### 5.2.1 Controlo Analítico

Para o cálculo do valor da concentração de corante na fase sólida,  $q_e$ , é necessário conhecer a concentração do corante na solução antes,  $C_0$ , e após o contacto com o adsorvente,  $C_{eq}$ . Tendo em conta que a concentração do corante se pode controlar através da cor, o método escolhido para o controlo analítico foi a espectrofotometria na região do visível.

Assim, avaliou-se a capacidade de remoção do azul-de-metileno com CAG, medindo a concentração de azul-de-metileno no final de um determinado tempo de agitação pré-estabelecido por medição da absorvância a 660 nm num espectrofotómetro UV-visível, com células de percurso óptico 1cm. A relação entre a absorvância medida experimentalmente e a concentração do azul-de-metileno é estabelecida pela curva de calibração que traduz a relação entre as concentrações de soluções padrão, numa gama razoável de concentrações, e as leituras das respectivas absorvâncias (ver anexo E).

### 5.2.2 Procedimento experimental dos ensaios de adsorção com o azul-de-metileno

Foi preparada uma solução mãe de azul-de-metileno de concentração 200 mg/L, a partir da qual se prepararam soluções de concentração 50 mg/L e 100 mg/L (ver anexo F). Realizaram-se assim três isotérmicas de adsorção, utilizando-se em cada uma delas solução de azul-de-metileno de concentração diferente (50, 100 e 200 mg/L). Os ensaios de adsorção, para cada um dos três equilíbrios, foram realizados do seguinte modo:

adicionou-se 200 mL da respectiva solução de azul de metileno a diferentes massas de CAG (0,1 g; 0,2 g; 0,3 g; 0,4 g e 0,5 g) e colocaram-se os recipientes que continham a mistura em agitação, durante 24 horas.

No final deste período pré estabelecido, suficiente para que o equilíbrio fosse estabelecido, foram lidos os valores das absorvâncias para posterior cálculo da  $C_{eq}$  e  $q_e$  e construção das curvas de equilíbrio de adsorção.

Na figura 47 é ilustrado o agitador utilizado para promover o contacto entre o adsorvato (azul de metileno) e o adsorvente (CAG).



**Figura 47** - Agitador utilizado para promover o contacto entre o adsorvato (Azul de metileno) e o adsorvente (CAG)

### 5.2.3 Propriedades do carvão activado granulado AquaSorb 2000

Na tabela 6 são apresentadas algumas propriedades do CAG AquaSorb 2000, utilizado nos estudos de adsorção. Este CAG apresenta uma granulometria de 10 X 20 mesh e pode visualizar-se o seu aspecto na figura 48.

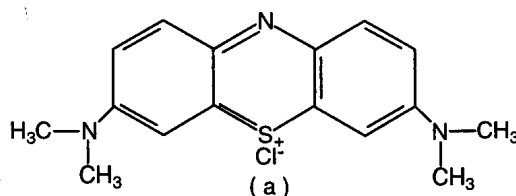
**Tabela 6** - Propriedades do carvão activado granulado em estudo [17]

<b>Superfície</b>	1000 m <sup>2</sup> /g
<b>Número de azul-de-metileno</b>	280 mg/g
<b>Volume total de poros</b>	1,04 cm <sup>3</sup> /g
<b>Cinza solúvel em água</b>	0,20%
<b>Densidade aparente</b>	490 kg/m <sup>3</sup>
<b>pH</b>	6 a 9

**Figura 48** - Carvão activado granulado em estudo

#### 5.2.4 Azul-de-metileno e suas características

Para a realização de testes de adsorção com CAG é utilizado muitas vezes como adsorvato o azul-de-metileno.

**Figura 49** - Estrutura do azul-de-metileno [16]

O azul-de-metileno é um corante com características básicas e a razão da sua escolha como adsorvato é por se tratar de uma molécula simples e o seu método de análise ser de fácil execução. Este é um composto aromático cuja estrutura química é

ilustrada na figura 49. À temperatura ambiente afigura-se como um sólido, inodoro, verde-escuro, que quando dissolvido em água produz uma solução azulada.

Na tabela 7 encontram-se algumas das propriedades do azul-de-metileno.

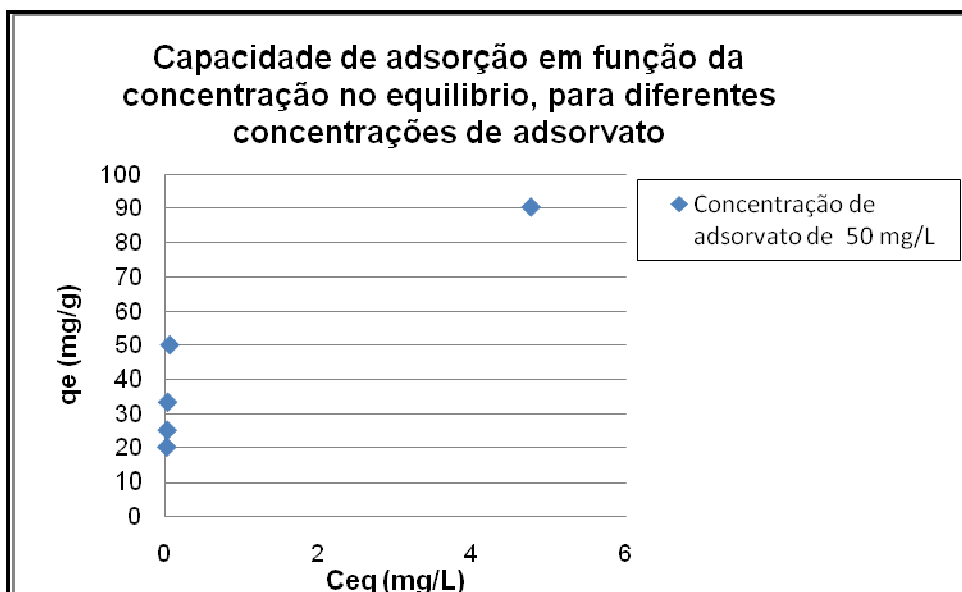
**Tabela 7** - Algumas propriedades do azul-de-metileno, anexo G

<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
<b>Massa molar</b>	373,9 g/mol
<b>Solubilidade em água ≥</b>	> 100mg/mL a 22°C
<b>pH em solução aquosa</b>	3-4,5
<b>Ponto de fusão</b>	190 °C
<b>Ponto de ebulição</b>	Decompõe-se(>65°C)

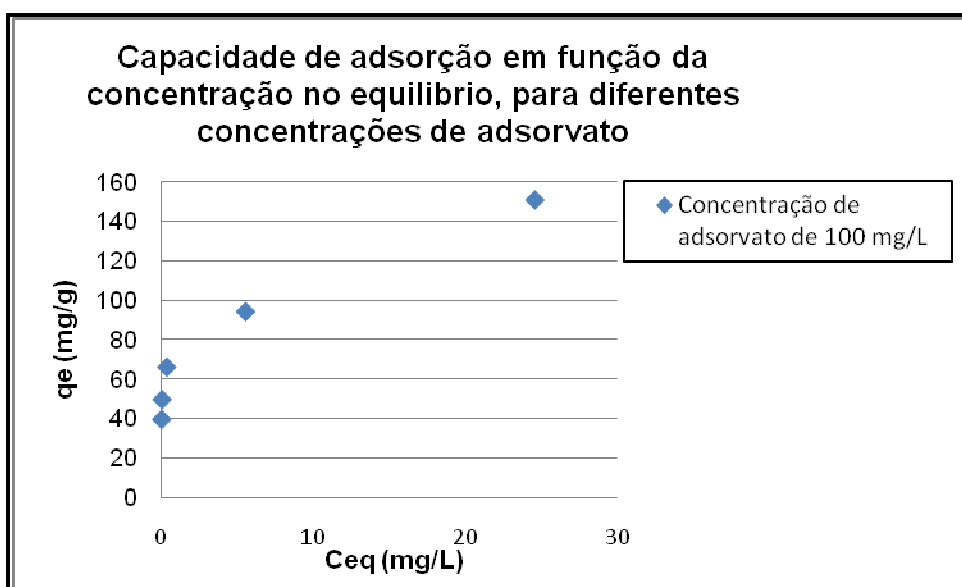
### 5.2.5 Resultados obtidos nos ensaios de adsorção realizados com azul-de-metileno

O CAG foi utilizado como adsorvente na remoção de azul-de-metileno, com o objectivo de estudar a sua capacidade de adsorção e comparar os resultados obtidos com valores fornecidos pelo fabricante. Para isso foram realizados três ensaios de acordo com 5.2.2 a fim de construir as isotérmicas de adsorção, com o intuito de posterior cálculo da capacidade máxima de adsorção promovida pelo CAG em estudo (Aquasorb 2000).

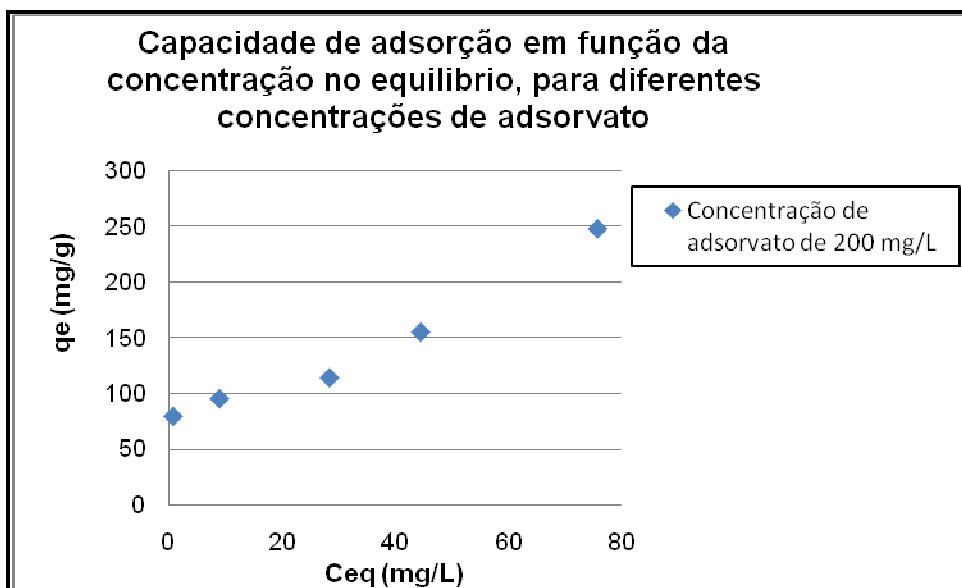
As figuras 50, 51 e 52 mostram a capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio, para uma concentração de adsorvato de 50 mg/L, 100 mg/L e 200 mg/L, respectivamente.



**Figura 50** - Curvas de equilíbrio correspondentes a adsorção de azul-de-metileno para a concentração inicial de 50 mg/L



**Figura 51** - Curvas de equilíbrio correspondentes a adsorção de azul-de-metileno para a concentração inicial de 100 mg/L



**Figura 52** - Curvas de equilíbrio correspondentes a adsorção de azul-de-metileno para a concentração inicial de 200 mg/L

Depois da análise comparativa das figuras 50, 51 e 52, pode-se observar que a maior capacidade de adsorção conseguida com o CAG utilizado foi obtida para uma concentração de adsorvato de 100 mg/L.

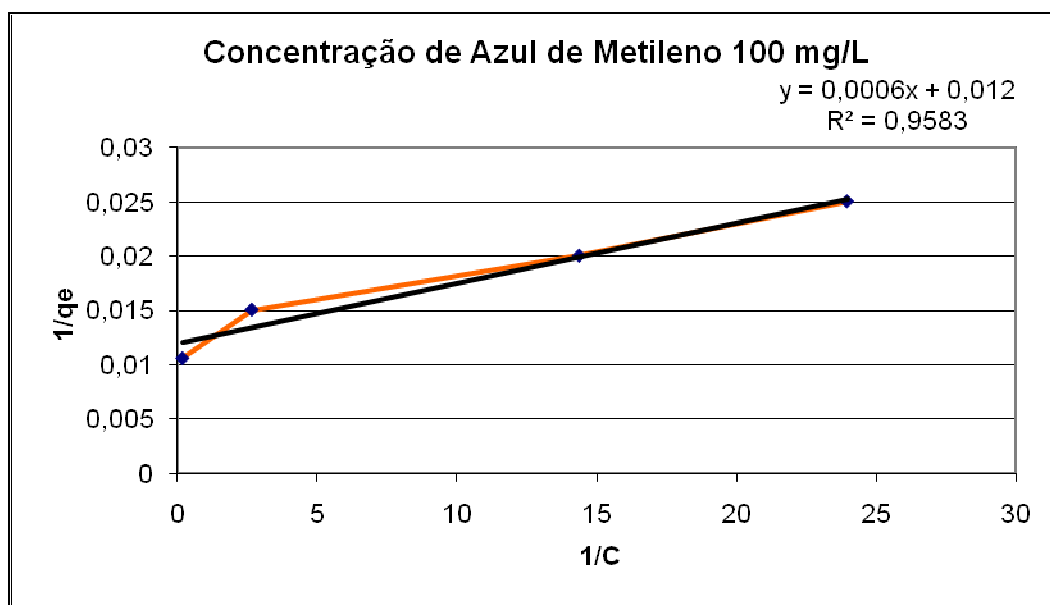
A forma das curvas de equilíbrio sugeria, globalmente, que os modelos matemáticos que mais probabilidades teriam de se ajustar aos resultados experimentais seriam o modelo de Langmuir ou de Freundlich.

De seguida, na figura 53, apresenta-se o ajuste da isotérmica correspondente à concentração de azul-de-metileno de 100 mg/L ao modelo de Langmuir na forma linearizada

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K \times q_{máx}} \times \frac{1}{C} + \frac{1}{q_{máx}} \quad [7]$$

Apenas se apresenta o ajuste respeitante a esta isotérmica de concentração de adsorvato de 100 mg/L, uma vez que foram estas condições que conduziram aos melhores resultados. Os dados podem ser consultados no anexo H.





**Figura 53** - Isotérmica de adsorção correspondente à concentração de 100 mg/L seguindo o modelo de Langmuir linearizado

Os resultados da regressão linear assim como os valores dos parâmetros do modelo de Langmuir estão expressos na tabela 8.

**Tabela 8** – Resultados da regressão linear aplicada ao modelo de Langmuir linearizado e valores dos parâmetros do modelo de Langmuir

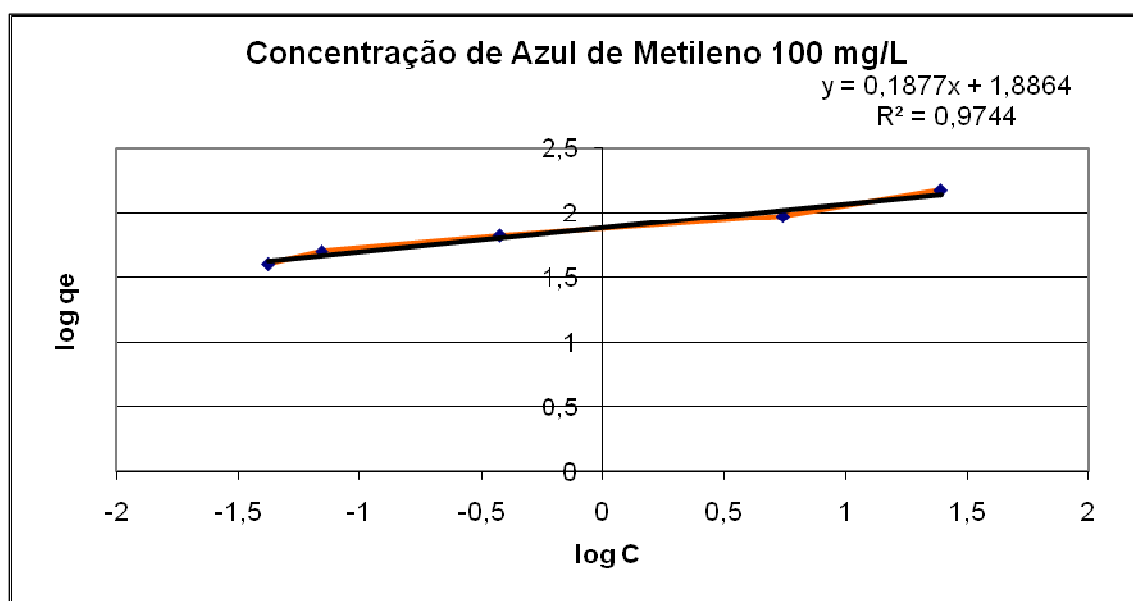
Isotérmica de Langmuir	Regressão linear		
	Ordenada na origem	Declive	$R^2$
	$1/q_{m\acute{a}x} = 0,012$	$1/(K \cdot q_{m\acute{a}x}) = 0,0006$	0,9583
	Parâmetro de Langmuir		
	$q_{m\acute{a}x} = 83,3$ mg/g de adsorvente		$K = 20$ L/mg de adsorvato

Como se pode verificar pela recta de ajuste e comprovar pelo respectivo coeficiente de correlação a equação de Langmuir apresentou uma concordância razoável com os valores experimentais.

As constantes  $q_{m\acute{a}x}$  e  $K$  do modelo de Langmuir foram obtidas a partir da equação da recta de ajuste, indicando que a capacidade máxima de adsorção conseguida pelo CAG é de 83,3 mg/g.

Na figura 54 apresenta-se o ajuste da isotérmica correspondente à concentração de azul-de-metileno de 100 mg/L ao modelo de Freundlich na forma linearizada.

$$\log q_e = \log K_{ad} + \frac{1}{n} \log C_e \quad [8]$$



**Figura 54** - Isotérmica de adsorção correspondente à concentração de 100 mg/L seguindo o modelo de Freundlich linearizado

Na tabela 9 apresenta-se os resultados da regressão linear assim como os valores dos parâmetros do modelo de Freundlich

**Tabela 9** – Resultados da regressão linear aplicada ao modelo de Freundlich linearizado e valores dos parâmetros do modelo de Freundlich

Isotérmica de Freundlich	Regressão linear		
	Ordenada na origem	Declive	R <sup>2</sup>
	$\ln K_F = 1,8864$	$1/n = 0,1877$	0,9744
	Parâmetro de Freundlich		
	$K_F = 6,59$	$n = 5,33$	

Comparando os ajustes dos dois modelos matemáticos, pode-se verificar que o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais é o modelo de Freundlich como se pode ver pela correlação quadrática de 0,9744, enquanto que a isotérmica de Langmuir apresenta uma correlação quadrática de 0,9583.

## 6 Conclusões

Foi objectivo deste trabalho o estudo da tratabilidade de águas residuais providas de uma indústria de lacticínios, pela técnica de coagulação/floculação. Foram utilizados como coagulantes o tricloreto de ferro (TF), o hidróxido de cálcio (HC) e o sulfato de alumínio (SA) para a realização de ensaios de coagulação/floculação a fim de verificar qual o melhor coagulante a aplicar neste tipo de águas residuais. O pH é uma das variáveis mais importantes neste tipo de técnica aplicada ao tratamento destas águas, pois os coagulantes usados só actuam numa determinada gama de pH. No caso do tricloreto de ferro, a gama de pH para que ocorra precipitação varia de 7 a 9, tendo como pH óptimo 7-7,5, no caso do sulfato de alumínio, a gama de pH para que ocorra precipitação varia entre 5 a 7, tendo como pH óptimo 6, quanto ao hidróxido de cálcio precipita numa gama de pH básico. Outra variável importante a ter em conta nesta técnica é a dosagem de coagulante, onde é feita de acordo com as características do efluente sem qualquer tipo de tratamento. O efluente em estudo apresentou características que não foram uniformes ao longo das recolhas realizadas, o que tornou a sua tratabilidade mais complexa, tendo muitas variações nas dosagens dos coagulantes. A aplicação da técnica de coagulação/floculação teve como objectivos a remoção de parâmetros, tais como: CQO (carência química de oxigénio), fósforo total e sólidos suspensos totais (quantificados via turvação). Os efluentes em bruto apresentavam CQO entre 340 e 12300 mg O<sub>2</sub>/L, fósforo total entre 32 e 120 mg P/L e turvação entre 40 e 350 NTU. Estes intervalos de concentrações revelam oscilações significativas na carga de poluentes nestas águas residuais em estudo.

O coagulante que apresentou melhores remoções relativamente aos parâmetros em estudo, foi o tricloreto de ferro, conseguindo-se as seguintes remoções:

- ✓ Efluente A, a percentagem de remoção máxima relativamente à CQO, ao fósforo total e à turvação foi de: 44%; 99,9% e 98,7% respectivamente;
- ✓ Efluente B, a percentagem de remoção máxima relativamente à CQO, ao fósforo total e à turvação foi de: 53,6%; 99% e 99% respectivamente;
- ✓ Efluente C, a percentagem de remoção máxima relativamente à CQO, ao fósforo total e à turvação foi de: 89%; 99% e 99% respectivamente;
- ✓ Efluente D, a percentagem de remoção máxima relativamente à CQO, ao fósforo total e à turvação foi de: 63,2%; 99,9% e 98,8% respectivamente.

Para o hidróxido de cálcio, conseguiram-se as seguintes remoções:

- ✓ Efluente A, a percentagem de remoção máxima relativamente à CQO, ao fósforo total e à turvação foi de: 40%; 99% e 94% respectivamente;
- ✓ Efluente B, a percentagem de remoção máxima relativamente à CQO, ao fósforo total e à turvação foi de: 32,1%; 99% e 98% respectivamente;
- ✓ Efluente C, a percentagem de remoção máxima relativamente à CQO, ao fósforo total e à turvação foi de: 79%; 95% e 0% respectivamente;
- ✓ Efluente D, a percentagem de remoção máxima relativamente à CQO, ao fósforo total e à turvação foi de: 58,8%; 98,4% e 96,4% respectivamente.

Por último, o SA só foi utilizado para os efluentes que apresentavam menor carga poluente, pois a sua eficiência de remoção não se apresentou muito elevada para efluentes com alta carga poluente. Os resultados obtidos foram os seguintes:

- ✓ Efluente A, a percentagem de remoção máxima relativamente à CQO, ao fósforo total e à turvação foi de: 28%; 94,4% e 94,3% respectivamente;
- ✓ Efluente D, a percentagem de remoção máxima relativamente à CQO, ao fósforo total e à turvação foi de: 64,7%; 99,5% e 95% respectivamente.

O recurso a coagulantes implica a produção de lamas, provenientes do tratamento. Pode-se concluir, que o volume de lamas produzido em ensaios com hidróxido de cálcio é o menor em relação aos outros dois coagulantes em estudo, seguido pelo tricloreto de ferro e por último o sulfato de alumínio. Para além do volume de lamas, nos ensaios com hidróxido de cálcio, ser reduzido é o de mais rápida sedimentação, em relação aos restantes coagulantes utilizados.

Quanto ao preço (sem IVA) dos coagulantes utilizados, o sulfato de alumínio apresenta um custo de 340 €/ton, o tricloreto de ferro custa 250 €/ton e o hidróxido de cálcio custa 150 €/ton.

O custo associado com coagulantes em 1 m<sup>3</sup> de água a tratar seria o seguinte:

- ✓ Para o efluente A o custo associado com TF; HC e SA é de 0,875€; 0,285€ e 1,02€ respectivamente;
- ✓ No efluente B o custo associado com TF e HC é de 0,75€ e 0,6€ respectivamente;
- ✓ Quanto ao efluente C o custo associado com TF e HC é de 0,75€ e 0,22€ respectivamente;
- ✓ Por último no efluente D o custo associado com TF; HC e SA é de 0,25€; 0,15€ e 0,68€ respectivamente.

Quando o efluente é tratado com sulfato de alumínio (SA) e tricloreto de ferro (TF) ainda existe um custo associado à correcção do pH feita com hidróxido de sódio (custo: 540 €/ton), enquanto que se for tratado com hidróxido de cálcio (HC), não existe necessidade de ser feita qualquer correcção de pH, logo não existem custos associados com o hidróxido de sódio. Depois desta análise pode-se concluir que o coagulante que apresenta menores custos na tratabilidade do efluente em estudo é HC, seguido pelo TF e por último o SA.

Também foi realizado um estudo em relação ao polimento do efluente D, pré-tratado pela técnica de coagulação/floculação com os coagulantes sulfato de alumínio e hidróxido de cálcio. Este polimento foi realizado através da adsorção, utilizando como adsorvente o CAG, conseguindo-se uma remoção máxima de CQO para o efluente tratado com SA de 48%, para uma massa de CAG de 12,5 g/L e para o efluente tratado com HC de 18%, para uma massa de CAG de 12,5 g/L. O pH pode ter sido um interferente na remoção de CQO dos líquidos tratados com HC, promovido pela adsorção com CAG, pelo facto deste ser elevado pode ter causado uma interferência na actuação do CAG.

Neste trabalho também se fez o estudo da adsorção do CAG Aquasorb 2000, utilizando como adsorvato o azul-de-metileno. Esta capacidade de adsorção foi de 83,3 mg/g, bastante inferior ao que se apresenta na ficha técnica referente ao CAG em estudo, que era de 280 mg/g. Esta capacidade de adsorção foi conseguida, para uma concentração da adsorvato de 100 mg/L e com massas de adsorvente de 0,1g; 0,2g; 0,3g; 0,4g e 0,5g, o que pode indiciar que o carvão utilizado não estaria nas melhores condições.

## **7 Avaliação do trabalho realizado**

### **7.1 Objectivos realizados**

Dentro do tempo disponível para a realização deste projecto, conseguiu-se atingir os objectivos iniciais do trabalho. Estudou-se a redução de certos parâmetros de efluentes industriais, assim como CQO, fósforo total e turvação, utilizando diferentes coagulantes, a fim de verificar qual o que melhor se aplica às águas residuais em estudo. O estudo da adsorção do azul-de-metileno em batch, também foi outro objectivo deste projecto, utilizando CAG como adsorvente.

A nível pessoal este projecto permitiu o relembrar conceitos aprendidos durante o mestrado, e ainda aprender novos assuntos. De salientar a importância do contacto com o mundo empresarial.

### **7.2 Outros trabalhos realizados**

Durante a realização deste estudo surgiu a oportunidade de acompanhar um analista do IDIT durante as recolhas às empresas Sonae Indústria de Mangualde, ColepCCL Indústria de Vale de Cambra e Indulac Industrias Lácteas de Ossela – Oliveira de Azeméis, participando nas recolhas das amostras.

### **7.3 Apreciação final**

De um modo geral, obtiveram-se resultados satisfatórios, o que faz com que esta área de estudo seja bastante promissora. Para a sociedade em geral, este estudo apresenta vantagens, dado que permitiria baixar certos parâmetros como CQO, fósforo total e turvação, a um custo relativamente baixo, o que significa melhorias ambientais.

A realização deste trabalho permitiu sobretudo, o contacto e a aprendizagem de algumas tecnologias aplicadas na engenharia química.

## 8 Referências

- [1] RAMJEAWON, 2000
- [2] BRIÃO, 2000
- [3] Pereira, C. J. D; Castanheira, E. G; Carreiras, M. A. C; Gomes, D, sistemas de gestão ambiental no sector dos lacticínios, Junho 2006
- [4] RODRIGUEZREINOSO e SABIO-MOLINA, 1998
- [5] A.P Sincero and G.A Sincero, “by 2003”
- [6] John Bratby, Coagulation and Flocculation, “*uplands press Ltd*”, “*first published in 1980*”
- [7] Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering - Treatment and Reuse, “*4th Edition*”, “*McGraw-Hill (2003)*”, ISBN 0071122508
- [8] “*Zeta potential: complete course in 5 minutes*”
- [9] Z. Song, C. J. Williams, R. G. J. Edyvean, Treatment of dairy wastewater by chemical coagulation, “*Received 21 May 2003; accepted 3 November 2003*”
- [10] F.P.Puget, M.V.Melo and G.Massarani, wastewater treatment by flotation, “*Received: September 20, 1999 ; Accepted: April 6, 2000*”;
- [11] [http://www.sulsaude.pt/perguntas\\_frequentes.htm](http://www.sulsaude.pt/perguntas_frequentes.htm) (acedido em 9 de Setembro de 2010)
- [12] Afonso Lobato Faria, Gestão de Lixiviados
- [13] John Wiley & Sons, principles of adsorption & adsorption processes, 1984
- [14] J. Avom, J. Ktcha Mbadcam, C. Noubactep and P. Germain, Adsorption of methylene blue from an aqueous solution on to activated carbons from palm – tree cobs, “*Received 26 December 1995; Accepted in revised form 7 October 1996*”
- [15] Bukallah, S.B., Rauf, M.A, AlAli S.S. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on sand. Dyes and Pigments, 2007
- [16] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Methylene\\_blue.png](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Methylene_blue.png) (acedido em 9 de Setembro de 2010)

# Anexos



## Anexo A – Resultados referentes à remoção da CQO

As tabelas A1 a A6 mostram a variação da CQO dos líquidos tratados com as dosagens de diferentes coagulantes.

**Tabela A 1** – Variação da CQO com a dosagem de HC

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)
Bruto	0	500	Bruto	0	1400	Bruto	0	12300	Bruto	0	340
Ensaio 1	0,7	380	Ensaio 1	3	1100	Ensaio 1	1,5	2600	Ensaio 1	0,5	160
Ensaio 2	1	320	Ensaio 2	4	950	Ensaio 2	3	2700	Ensaio 2	1	140
Ensaio 3	1,2	300							Ensaio 3	1,5	150
Ensaio 4	1,9	300									
Ensaio 5	2,5	320									

**Tabela A 2** – Variação da CQO com a dosagem de TF

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)
Bruto	0	500	Bruto	0	1400	Bruto	0	12300	Bruto	0	340
Ensaio 1	2	300	Ensaio 1	1,6	780	Ensaio 1	3	1400	Ensaio 1	1	125
Ensaio 2	2,5	300	Ensaio 2	2	690	Ensaio 2	4	1300	Ensaio 2	2	135
Ensaio 3	3,5	280	Ensaio 3	2,4	690				Ensaio 3	3	190
Ensaio 4	4,5	360	Ensaio 4	3	650						

**Tabela A 3** – Variação da CQO com a dosagem de SA

Efluente A			Efluente D		
Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)
<b>Bruto</b>	0	500	<b>Bruto</b>	0	340
<b>Ensaio 1</b>	1	400	<b>Ensaio 1</b>	1	140
<b>Ensaio 2</b>	1,5	380	<b>Ensaio 2</b>	2	120
<b>Ensaio 3</b>	3	360	<b>Ensaio 3</b>	3	140

**Tabela A 4** – Variação da % de remoção de CQO com a dosagem de HC

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção CQO (%)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção CQO (%)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção CQO (%)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção CQO (%)
Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----
Ensaio 1	0,7	24	Ensaio 1	3	21,4	Ensaio 1	1,5	78	Ensaio 1	0,5	52,9
Ensaio 2	1	36	Ensaio 2	4	32,1	Ensaio 2	3	79	Ensaio 2	1	58,8
Ensaio 3	1,2	40							Ensaio 3	1,5	55,9
Ensaio 4	1,9	40									
Ensaio 5	2,5	36									

**Tabela A 5** – Variação da % de remoção de CQO com a dosagem de TF

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção CQO (%)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção CQO (%)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção CQO (%)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção CQO(%)
Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----
Ensaio 1	2	40	Ensaio 1	1,6	44,3	Ensaio 1	3	89	Ensaio 1	1	63,2
Ensaio 2	2,5	40	Ensaio 2	2	50,7	Ensaio 2	4	89	Ensaio 2	2	60,3
Ensaio 3	3,5	44	Ensaio 3	2,4	50,7				Ensaio 3	3	44,1
Ensaio 4	4,5	28	Ensaio 4	3	53,6						
Ensaio 5	5	-----									

**Tabela A 6** – Variação da % de remoção de CQO com a dosagem de SA

<b>Efluente A</b>			<b>Efluente D</b>		
<b>Ensaio SA</b>	<b>Dosagem de SA (g/L)</b>	<b>Remoção CQO(%)</b>	<b>Ensaio SA</b>	<b>Dosagem de SA (g/L)</b>	<b>Remoção CQO (%)</b>
<b>Bruto</b>	0	-----	<b>Bruto</b>	0	-----
<b>Ensaio 1</b>	1	20	<b>Ensaio 1</b>	1	58,8
<b>Ensaio 2</b>	1,5	24	<b>Ensaio 2</b>	2	64,7
<b>Ensaio 3</b>	3	28	<b>Ensaio 3</b>	3	58,8

As tabelas A7, A 8 e A9 mostram a variação do volume de lamas com o diferente tipo e dosagem de coagulante.

**Tabela A 7 – Variação do volume de lamas com a dosagem de HC**

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Volume de lamas (mL/0,5L)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Volume de lamas (mL/0,5L)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Volume de lamas (mL/0,5L)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Volume de lamas (mL/0,5L)
Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----
Ensaio 1	0,7	10	Ensaio 1	3	80	Ensaio 1	1,5	200	Ensaio 1	0,5	20
Ensaio 2	1	10	Ensaio 2	4	75	Ensaio 2	3	200	Ensaio 2	1	20
Ensaio 3	1,2	15							Ensaio 3	1,5	20
Ensaio 4	1,9	15									
Ensaio 5	2,5	15									

**Tabela A 8 – Variação do volume de lamas com a dosagem de TF**

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Volume de lamas (mL/0,5L)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Volume de lamas (mL/0,5L)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Volume de lamas (mL/0,5L)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Volume de lamas (mL/0,5L)
Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----
Ensaio 1	2	40	Ensaio 1	1,6	100	Ensaio 1	3	190	Ensaio 1	1	70
Ensaio 2	2,5	45	Ensaio 2	2	100	Ensaio 2	4	210	Ensaio 2	2	90
Ensaio 3	3,5	50	Ensaio 3	2,4	110				Ensaio 3	3	100
Ensaio 4	4,5	50	Ensaio 4	3	120						

**Tabela A 9** – Variação do volume de lamas com a dosagem de TF

Efluente A			Efluente D		
Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	Volume de lamas (mL/0,5L)	Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	Volume de lamas (mL/0,5L)
<b>Bruto</b>	0	-----	<b>Bruto</b>	0	-----
<b>Ensaio 1</b>	1	60	<b>Ensaio 1</b>	1	90
<b>Ensaio 2</b>	1,5	75	<b>Ensaio 2</b>	2	100
<b>Ensaio 3</b>	3	90	<b>Ensaio 3</b>	3	100

## Anexo B – Resultados referentes à remoção de fósforo total

As tabelas B1 a B6 mostram a variação do fósforo total dos líquidos tratados com as dosagens de diferentes coagulantes.

**Tabela B 1** – Variação do fósforo total com a dosagem de TF

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Fósforo total (mg P/L)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Fósforo total (mg P/L)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Fósforo total (mg P/L)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Fósforo total (mg P/L)
Bruto	0	32	Bruto	0	120	Bruto	0	87	Bruto	0	33
Ensaio 1	2	<0,2	Ensaio 1	1,6	0,67	Ensaio 1	3	<0,2	Ensaio 1	1	<0,2
Ensaio 2	2,5	<0,2	Ensaio 2	2	0,58	Ensaio 2	4	<0,2	Ensaio 2	2	<0,2
Ensaio 3	3,5	<0,2	Ensaio 3	2,4	0,25				Ensaio 3	3	<0,2
Ensaio 4	4,5	<0,2	Ensaio 4	3	<0,2						
Ensaio 5	5	<0,2									

**Tabela B 2** – Variação do fósforo total com a dosagem de HC

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Fósforo total (mg P/L)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Fósforo total (mg P/L)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Fósforo total (mg P/L)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Fósforo total (mg P/L)
Bruto	0	32	Bruto	0	120	Bruto	0	87	Bruto	0	33
Ensaio 1	0,7	0,67	Ensaio 1	3	0,24	Ensaio 1	1,5	4,5	Ensaio 1	0,5	0,84
Ensaio 2	1	0,55	Ensaio 2	4	<0,2	Ensaio 2	3	4,7	Ensaio 2	1	0,48
Ensaio 3	1,2	0,31**							Ensaio 3	1,5	0,35
Ensaio 4	1,9	0,21**									
Ensaio 5	2,5	0,26**									

**Tabela B 3** – Variação do fósforo total com a dosagem de SA

Efluente A			Efluente D		
Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	Fósforo total (mg P/L)	Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	Fósforo total (mg P/L)
<b>Bruto</b>	0	32	<b>Bruto</b>	0	33
<b>Ensaio 1</b>	1	0,88	<b>Ensaio 1</b>	1	0,88
<b>Ensaio 2</b>	1,5	0,46	<b>Ensaio 2</b>	2	0,46
<b>Ensaio 3</b>	3	0,2	<b>Ensaio 3</b>	3	<0,2



**Tabela B 4 –** Variação da % de remoção de fósforo total com a dosagem de TF

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção fósforo total (%)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção fósforo total (%)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção fósforo total (%)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção fósforo total (%)
Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----
Ensaio 1	2	>99	Ensaio 1	1,6	>99	Ensaio 1	3	>99	Ensaio 1	1	>99
Ensaio 2	2,5	>99	Ensaio 2	2	>99	Ensaio 2	4	>99	Ensaio 2	2	>99
Ensaio 3	3,5	>99,9	Ensaio 3	2,4	>99				Ensaio 3	3	>99,9
Ensaio 4	4,5	>99,9	Ensaio 4	3	>99						
Ensaio 5	5	>99,9									

**Tabela B 5 –** Variação da % de remoção de fósforo total com a dosagem de HC

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção fósforo total (%)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção fósforo total (%)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção fósforo total (%)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção fósforo total (%)
Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----
Ensaio 1	0,7	85,2	Ensaio 1	3	>99	Ensaio 1	1,5	95	Ensaio 1	0,5	97,4
Ensaio 2	1	90	Ensaio 2	4	>99	Ensaio 2	3	95	Ensaio 2	1	98,5
Ensaio 3	1,2	99							Ensaio 3	1,5	98,9
Ensaio 4	1,9	>99									
Ensaio 5	2,5	>99									

**Tabela B 6** – Variação da % de remoção de fósforo total com a dosagem de SA

Efluente A			Efluente D		
Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	Remoção fósforo total (%)	Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	Remoção fósforo total (%)
Bruto	0	-----	Bruto	0	-----
Ensaio 1	1	97,2	Ensaio 1	1	97,3
Ensaio 2	1,5	98,6	Ensaio 2	2	98,6
Ensaio 3	3	>99	Ensaio 3	3	>99

## Anexo C – Resultados referentes à remoção de turvação

As tabelas C1 a C6 mostram a variação da turvação dos líquidos tratados com as dosagens de diferentes coagulantes.

**Tabela C 1** – Variação da turvação com a dosagem de TF

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Turvação (NTU)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Turvação (NTU)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Turvação (NTU)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Turvação (NTU)
Bruto	0	40	Bruto	0	80	Bruto	0	350	Bruto	0	42
Ensaio 1	2	1,5	Ensaio 1	1,6	3,5	Ensaio 1	3	3,9	Ensaio 1	1	1,5
Ensaio 2	2,5	1,2	Ensaio 2	2	3	Ensaio 2	4	3,5	Ensaio 2	2	0,5
Ensaio 3	3,5	0,5	Ensaio 3	2,4	2,5				Ensaio 3	3	0,9
Ensaio 4	4,5	0,5	Ensaio 4	3	0,55						
Ensaio 5	5	0,7									

**Tabela C 2** – Variação da turvação com a dosagem de HC

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Turvação (NTU)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Turvação (NTU)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Turvação (NTU)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Turvação (NTU)
Bruto	0	40	Bruto	0	80	Bruto	0	350	Bruto	0	42
Ensaio 1	0,7	5,9	Ensaio 1	3	6	Ensaio 1	1,5	350	Ensaio 1	0,5	5,9
Ensaio 2	1	3,9	Ensaio 2	4	1,5	Ensaio 2	3	350	Ensaio 2	1	3,9
Ensaio 3	1,2	3,1							Ensaio 3	1,5	1,5
Ensaio 4	1,9	2,4									
Ensaio 5	2,5	3,6									

**Tabela C 3** – Variação da turvação com a dosagem de SA

Efluente A			Efluente D		
Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	Turvação (NTU)	Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	Turvação (NTU)
<b>Bruto</b>	0	40	<b>Bruto</b>	0	42
<b>Ensaio 1</b>	1	5,4	<b>Ensaio 1</b>	1	5,1
<b>Ensaio 2</b>	1,5	5,1	<b>Ensaio 2</b>	2	5,4
<b>Ensaio 3</b>	3	2,3	<b>Ensaio 3</b>	3	2,1

**Tabela C 4 – Variação da % de remoção da turvação com a dosagem de TF**

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção Turvação (%)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção Turvação (%)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção Turvação (%)	Ensaio TF	Dosagem de TF (g/L)	Remoção Turvação (%)
Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----
Ensaio 1	2	96,2	Ensaio 1	1,6	95,6	Ensaio 1	3	>99	Ensaio 1	1	96,4
Ensaio 2	2,5	97	Ensaio 2	2	96,2	Ensaio 2	4	>99	Ensaio 2	2	98,8
Ensaio 3	3,5	98,7	Ensaio 3	2,4	96,8				Ensaio 3	3	97,8
Ensaio 4	4,5	98,7	Ensaio 4	3	>99						
Ensaio 5	5	98,2									

**Tabela C 5 – Variação da % de remoção da turvação com a dosagem de HC**

Efluente A			Efluente B			Efluente C			Efluente D		
Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção Turvação (%)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção Turvação (%)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção Turvação (%)	Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	Remoção Turvação (%)
Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----	Bruto	0	-----
Ensaio 1	0,7	85,2	Ensaio 1	3	92,5	Ensaio 1	1,5	0	Ensaio 1	0,5	85,9
Ensaio 2	1	90	Ensaio 2	4	98	Ensaio 2	3	0	Ensaio 2	1	90,7
Ensaio 3	1,2	92							Ensaio 3	1,5	96,4
Ensaio 4	1,9	94									
Ensaio 5	2,5	91									

**Tabela C 6** – Variação da % de remoção da turvação com a dosagem de SA

Efluente A			Efluente D		
Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	Remoção Turvação (%)	Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	Remoção Turvação (%)
<b>Bruto</b>	0	-----	<b>Bruto</b>	0	-----
<b>Ensaio 1</b>	1	86,5	<b>Ensaio 1</b>	1	87,9
<b>Ensaio 2</b>	1,5	87,3	<b>Ensaio 2</b>	2	87,1
<b>Ensaio 3</b>	3	94,3	<b>Ensaio 3</b>	3	95

## Anexo D - Resultados referentes à remoção da CQO, quando utilizado CAG

As tabelas D1 e D2 mostram a variação de CQO dos líquidos pré - tratados com SA e HC, com diferentes dosagens de CAG.

**Tabela D 1** – Variação da remoção de CQO com diferentes massas de CAG, pós tratamento físico – químico com HC

Efluente D						
Ensaio HC	Dosagem de HC (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Massa CAG (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Remoção CQO(%)	Tempo de agitação (h)
Bruto	0	340	0	340	-----	3
Ensaio 1	1	140	0,5	130	7	
Ensaio 2	1	140	1,5	120	14	
Ensaio 3	1	140	2,5	115	18	

**Tabela D 2** - Variação da remoção de CQO com diferentes massas de CAG, após tratamento físico – químico com SA

Efluente D						
Ensaio SA	Dosagem de SA (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Massa CAG (g/L)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Remoção CQO(%)	Tempo de agitação (h)
Bruto	0	340	0	340	-----	3
Ensaio 1	2	120	0,5	85	29	
Ensaio 2	2	120	1,5	73	39	
Ensaio 3	2	120	2,5	63	48	

## Anexo E - Determinação da curva de calibração do azul-de-metileno

Na figura E1 é ilustrada a curva de calibração referente ao azul-de-metileno. Foram realizados cinco ensaios, onde se fez variar a concentração de azul-de-metileno entre 1 e 5 mg/L, tendo como finalidade obter a equação da recta. Com o valor da absorvância foi possível proceder ao cálculo da concentração no equilíbrio ( $C_{eq}$ ) substituindo esse valor na equação da recta.

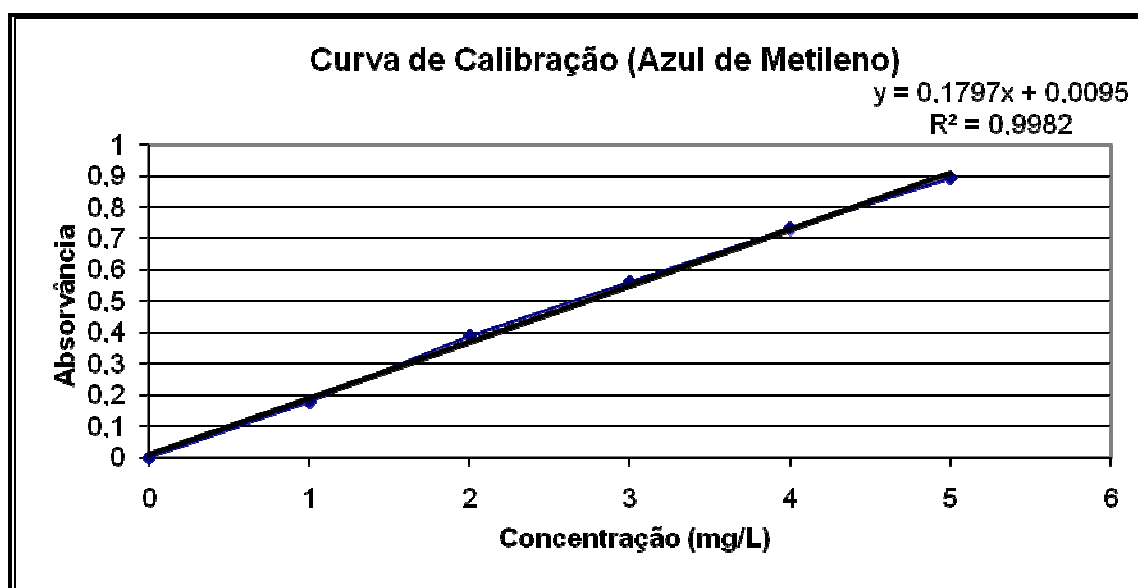


Figura E 1 - Curva de Calibração para o azul-de-metileno

Para determinar a curva de calibração do azul-de-metileno mediram-se as absorvâncias das soluções - padrão no espectrofotómetro UV-Visível. O comprimento de onda de máxima absorvância utilizado para estas medições foi de 660 nm.

Tabela E 1 – Absorvância das soluções padrões

Padrão	Concentração (mg/L)	Absorvância
1	1	0,179
2	2	0,389
3	3	0,561
4	4	0,732
5	5	0,892



## Anexo F - Preparação das Soluções de azul-de-metileno

### 1. Preparação de uma solução - mãe ( $M_1$ ) de concentração 200 mg/L

Pesou-se ( $100 \pm 0,1$ ) mg de azul-de-metileno numa balança (Sartorius Analytic A200S) e dissolveu-se esta quantidade num balão de ( $500,0 \pm 0,4$ ) mL, perfazendo o volume com água destilada.

$$M_1 = \frac{100 \text{ mg}}{500 \times 10^{-3} \text{ L}} = 200 \text{ mg / L}$$

### 2. Preparação de uma solução - mãe ( $M_2$ ) de concentração 100 mg/L

Esta solução foi preparada a partir da diluição 1:2 da solução-mãe de azul-de-metileno  $M_1$ . Ou seja, pipetaram-se ( $250,00 \pm 0,05$ ) mL da solução-mãe ( $M_1$ ) e dilui-se com água destilada num balão de ( $500,00 \pm 0,25$ ) mL.

$$M_1 = \frac{200 \text{ mg} \times 250 \times 10^{-3} \text{ L}}{500 \times 10^{-3} \text{ L}} = 100 \text{ mg / L}$$

### 3. Preparação das soluções - padrão de azul-de-metileno

Para traçar a recta de calibração preparam-se cinco soluções - padrão de diferentes concentrações. As preparações destas soluções encontram-se na tabela 1.2.

O padrão 1 foi preparado a partir de 1,00 mL da solução - mãe  $M_2$ . Esta quantidade foi diluída num balão de 100 mL. Procedeu-se de forma idêntica para os restantes padrões.


Tabela F 1 – Preparação dos padrões a utilizar na recta de calibração

Padrão	Volume a pipetar de $M_2$ (mL)	Volume preparado (mL)	Concentração (mg/L)
1	1,00	100,00	1
2	2,00	100,00	2
3	3,00	100,00	3
4	4,00	100,00	4
5	5,00	100,00	5

## Anexo G – Características do azul-de-metileno

Na tabela G1 são resumidas algumas características relativas ao azul-de-metileno assim como propriedades, modo de preparação, informação sobre regulamentação e aplicações.

**Tabela G 1** – Características do corante azul-de-metileno [19, 20]

<b>Estrutura molecular</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<b>Propriedades</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pó verde-escuro;</li> <li>• Inodoro ou leve odor;</li> <li>• Estável na presença de ar;</li> <li>• Solúvel em água, álcool e clorofórmio;</li> <li>• Em solução aquosa apresenta cor azul.</li> </ul>
<b>Preparação</b>	Por oxidação de <i>p</i> -amino-dimetilanilina com cloreto férrico, na presença de sulfureto de hidrogénio.
<b>Informação Sobre Regulamentação</b>	<p><u>Símbolos de Perigo:</u></p> <p>Xn – Nocivo</p>  <p><u>Frases – R:</u></p> <p>R22 – Nocivo por ingestão.</p> <p>R36/37/38 – Irritante para os olhos, vias respiratórias e pele.</p> <p><u>Frases – S:</u></p> <p>S26 – Em caso de contacto com os olhos, lavar imediatamente e abundantemente com água e consultar um especialista.</p> <p>S36 – Usar vestuário de protecção adequado.</p>
<b>Aplicações</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tingimento de algodão e lã;</li> <li>• Reagente de oxidação - redução;</li> <li>• Titulações em análise volumétrica;</li> <li>• Indicador.</li> </ul>

## Anexo H – Resultados referentes à variação da concentração de adsorvato (azul de metileno) com a variação da massa de CAG

**Tabela H 1** – Variação da concentração no equilíbrio ( $C_{eq}$ ) e concentração final de contaminante na fase sólida ( $q_e$ ) com a massa de CAG

Ensaio	$C_o$ (mg/L)	Absorvância	$C_{eq}$ (mg/L)	M (g)	V (L)	M/V (g/L)	$q_e$ (mg/g)	Diluição	Temperatura °C
1	50	0,438	4,77	0,1	0,2	0,5	90,46	2	28,7
2	50	0,023	0,075	0,2	0,2	1	49,92	1	
3	50	0,018	0,047	0,3	0,2	1,5	33,30	1	
4	50	0,017	0,042	0,4	0,2	2	24,98	1	
5	50	0,016	0,036	0,5	0,2	2,5	19,99	1	
6	100	0,892	24,55	0,1	0,2	0,5	150,89	5	
7	100	0,209	5,55	0,2	0,2	1	94,45	5	
8	100	0,077	0,38	0,3	0,2	1,5	66,42	1	
9	100	0,022	0,070	0,4	0,2	2	49,97	1	
10	100	0,017	0,042	0,5	0,2	2,5	39,98	1	
11	200	0,691	75,85	0,1	0,2	0,5	248,30	20	
12	200	0,41	44,57	0,2	0,2	1	155,43	20	
13	200	0,265	28,44	0,3	0,2	1,5	114,38	20	
14	200	0,171	8,99	0,4	0,2	2	95,51	10	
15	200	0,153	0,80	0,5	0,2	2,5	79,68	1	

Exemplo de cálculo do valor de  $q_e$ :

$$q_e = \frac{(C_o - C_{eq}) \times \text{volume adsorvato}}{\text{massa de adsorvente}}$$

Para  $C_o = 100$  mg/L e massa de adsorvente 0,1 g:

$$q_e = \frac{(100 - 24,55) \times 0,2}{0,1}$$

$$q_e = 150,89 \text{ mg/g}$$

As soluções colocadas em batch em recipientes possuíam concentração superior às soluções - padrão utilizadas para construir a curva de calibração. Por este motivo, quando as amostras eram recolhidas, no final da agitação, apresentavam uma concentração superior a 5 mg/L (valor máximo da gama linear da curva de calibração), efectuava-se uma diluição de forma a obter uma solução de concentração compreendida entre 1 e 5 mg/L.

No fim de cada ensaio, os recipientes onde se realizaram os ensaios experimentais e as células do espectrofotómetro foram lavados com água e ácido clorídrico para remover o azul-de-metileno eventualmente retido nas paredes destes equipamentos.

### Anexo I – Curva de calibração CQO

Na figura I1 é ilustrada a curva de calibração relativa ao à CQO. Também são apresentados os valores dos resíduos

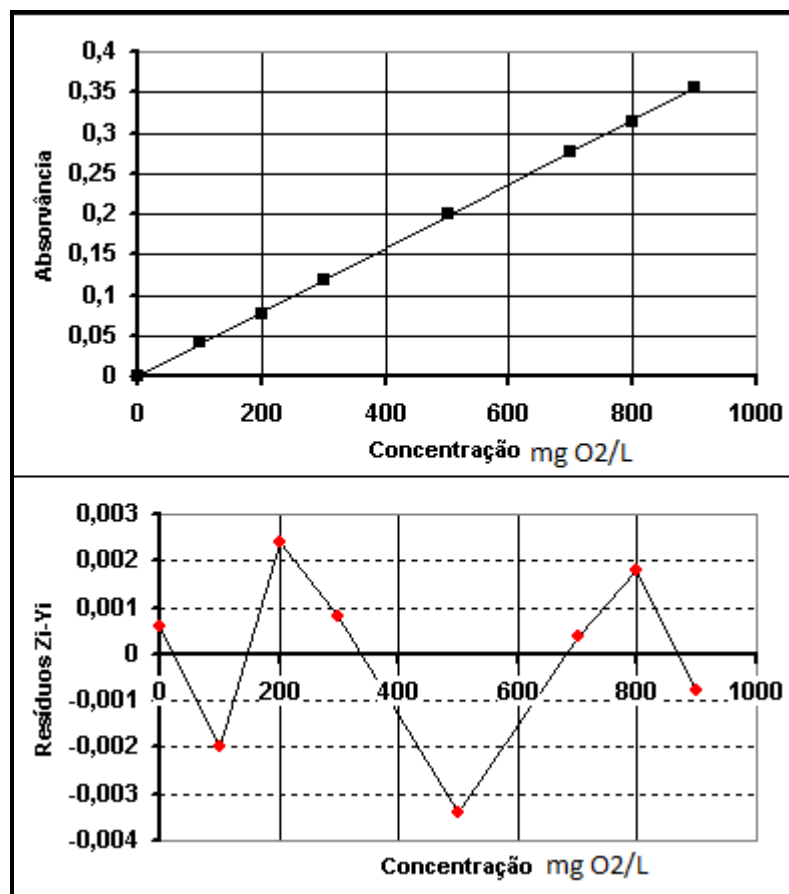


Figura I 1 – Curva de calibração CQO

A equação da recta da curva de calibração do fósforo total é:

$$Y = 0,000394 X + 0,000003$$

$$R = 0,999894$$

## Anexo J – Curva de calibração fósforo total

Na figura J1 é ilustrada a curva de calibração relativa ao fósforo total. Também são apresentados os valores dos resíduos

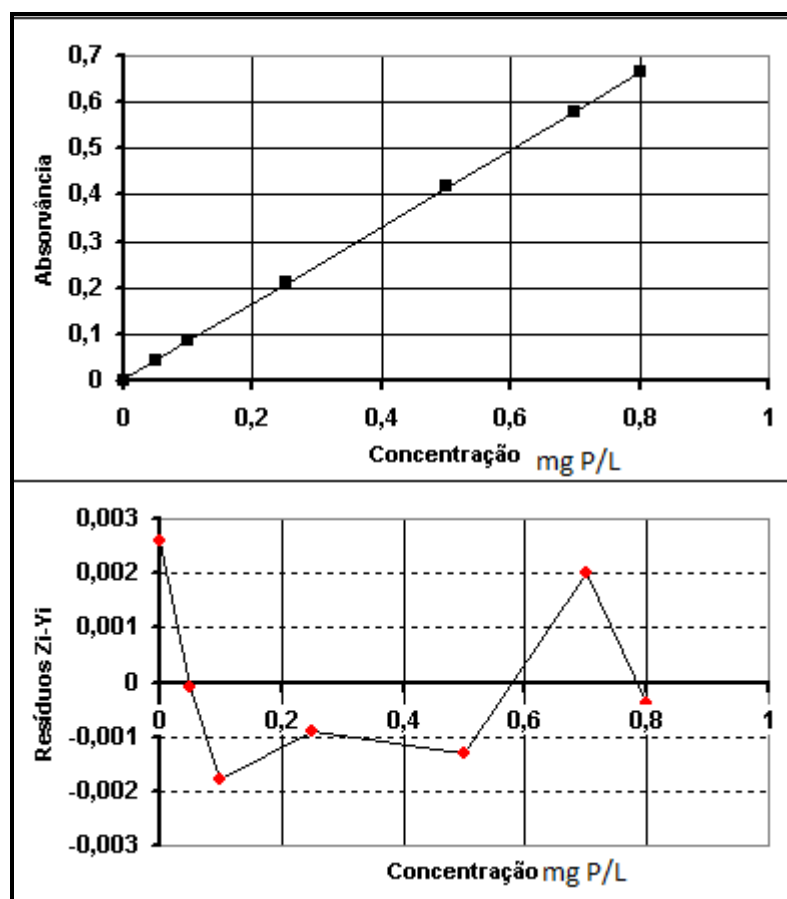


Figura J 1 – Curva de calibração de fósforo total

A equação da recta da curva de calibração do fósforo total é:

$$Y = 0,826305X + 0,002297$$

$$R = 0,99998$$

